3 1761 07550 510 7

egg's Handbuch der

organischen Chemie IV.1.

Zweite Hälfte

UNIVERSITY
OF
TORONTO
LIBRARY

Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **E. Abel**, Wien; Prof. Dr. **F. B. Ahrens**†; Prof. Dr. **E. Baur**, Zürich; (Prof. Dr. **G. Bodländer**†); Prof. Dr. **J. v. Braun**, Berlin; Prof. Dr. **B. Brauner**, Prag; Dr. **O. Brill**, Wien; Dr. **J. F. Brislee**, Liverpool; Dr. **A. Chilesotti**, Brescia; Prof. Dr. **E. Cohen**, Utrecht; Dr. **H. M. Dawson**, Leeds; Prof. Dr. **F. G. Donnan**, London; Prof. Dr. **K. Drucker**, Leipzig; Prof. Dr. **H. Großmann**, Berlin; Dr. **F. Halla**, Wien; Prof. Dr. **W. Herz**, Breslau; Prof. Dr. **W. Hinrichsen**†; Dr. **R. Jacoby**, Berlin; Dr. **J. Jaenicke**, Berlin; Dr. **G. Jander**, Göttingen; Prof. Dr. **I. Koppel**, Berlin; Prof. Dr. **A. Kötz**, Göttingen; Prof. Dr. **H. Ley**, Münster; Prof. Dr. **A. Lottermoser**, Dresden; Prof. Dr. **W. Marckwald**, Berlin; Prof. Dr. **Julius Meyer**, Breslau; Prof. Dr. **R. J. Meyer**, Berlin; Prof. Dr. **A. Miolati**, Padua; Dr. **M. Mugdan**, München; Prof. Dr. **W. Palmaer**, Stockholm; Dr. **H. Pick**, Berlin; Prof. Dr. **P. Rohland**†; Prof. Dr. **A. Rosenheim**, Berlin; Dr. **G. Rudorf**, London; Prof. Dr. **F. Ruß**, Wien; Prof. Dr. **A. Sachs**, Breslau; Prof. Dr. **O. Sackur**†; Dr. **R. Schaller**, Jena; Prof. Dr. **R. Schenck**, Münster; Prof. **F. Wald**, Prag; Prof. Dr. **P. Walden**, Rostock; Prof. Dr. **J. Walker**, Edinburgh; Prof. Dr. **F. Weigert**, Leipzig; Dr. **H. Wohlwill**, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg† und **Dr. Fr. Auerbach**

weiland Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Breslau

Oberregierungsrat und Mitglied des Reichsgesundheitsamts

Vierter Band

Erste Abteilung, zweite Hälfte

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1921.

A138411

Die

Elemente der sechsten Gruppe

des periodischen Systems

Zweite Hälfte

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Vierter Band

Erste Abteilung, zweite Hälfte

Herausgegeben von

Dr. Fr. Auerbach

Oberregierungsrat und Mitglied des Reichsgesundheitsamts

Mit 37 Figuren

189364.
8. 5. 24.

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1921.

Copyright by S. Hirzel at Leipzig 1921.

Das Recht der Übersetzung ist vorbehalten.

Germany

Vorwort zu Band IV, 1, zweite Hälfte.

Durch den Weltkrieg ist auch dieses Friedenswerk unterbrochen worden. Die meisten Mitarbeiter und der Herausgeber waren durch vaterländischen Dienst an der Front oder in der Heimat der wissenschaftlichen Betätigung entzogen. Aber noch im Jahre 1918 konnte die Arbeit wieder aufgenommen werden.

Dabei erwies es sich als zweckmäßig, die sechste Gruppe des periodischen Systems wegen des allzu großen Umfangs zu teilen, und zwar die „Hauptgruppe" Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur von den nahe der Mitte der großen Perioden gelegenen Elementen der „Nebengruppe" Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran zu trennen. Diese Nebengruppe ist in dem vorliegenden Bande behandelt, wobei das Chrom wegen seiner vielseitigen Betätigung als basen- und säurebildendes Element einen besonders breiten Raum beanspruchte. Die große Klasse der „Chromiammine" ist in einem besonderen Teile im Zusammenhange dargestellt.

Der Behandlung der genannten Elemente reiht sich am Schluß ein Abschnitt „Heteropolysäuren" an, der wohl zum ersten Male eine zusammenfassende Schilderung dieser wichtigen Verbindungsklasse bringt. Zwar gruppieren sich die Komplexe der Heteropolyanionen um Elemente aus allen Gruppen des periodischen Systems; da aber Molybdän und Wolfram zu den häufigsten Bestandteilen dieser Säuren gehören, so ergab sich zwanglos ihre Eingliederung in diesen Band.

Berlin-Wilmersdorf, im November 1920.

Fr. Auerbach.

Inhalt.

Seite

Allgemeine Bemerkungen zu den Atomgewichten (J. Meyer) . 1

Chrom

Atomgewicht (J. Meyer) 3

Chrom und seine Verbindungen (Koppel) 21

Geschichtliches 21. Vorkommen 21. Verarbeitung der Chromminerallien 23. — Chrommetall: Darstellung 23. Eigenschaften 30. Elektromotorisches Verhalten, Passivität 34. Periodische Erscheinungen 43. Stellung im System 46. Technische Verwertung 47. Analytisches 48.

Verbindungen des zweiwertigen Chroms, Chromoverbindungen . . 49

Der Übergang $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ 50. Allgemeine Bildungsverhältnisse der Chromoverbindungen 52. Eigenschaften 55. Chromofluorid 56. Chromochlorid 56. Chromobromid 60. Chromojodid 60. Chromocyanid 60. Chromonatriumrhodanid 60. Chromohydroxyd 60. Chromooxyd 61. Chromosulfid 61. Chromoselenid 61. Chromosulfat 61. Chromophosphat 62. Chromothiopyrophosphat 62. Chromocarbonat und Doppelsalze 62. Chromoformiat 63. Chromoacetat 63. Chromooxalat 63. Chromotartrat 64.

Verbindungen des dreiwertigen Chroms, Chromiverbindungen . . 64

Ionenreaktionen 65. Umwandlungserscheinungen der Lösungen 65. Heterogene Gleichgewichte 67. Additive Eigenschaften von Chromisalzlösungen 69. Chromifluorid 72. Doppelsalze 73. — Chromichlorid 74. Violettes Chromichlorid-6-Hydrat 77. Hellgrünes Chromichlorid-6-Hydrat 82. Dunkelgrüne Chromichlorid-Hydrate 83. Rotes Chromichlorid-Alkoholat und rote Hydrate 86. Konstitution der Chromichloridhydrate 87. Kinetik der Umwandlung in Lösung 90. Gleichgewichtsverhältnisse der Chromichloridhydrate 93. Chromioxychloride 97. Doppelsalze des Chromichlorides 100. — Chromibromid 102. Chromijodid 105. Gemischte Chromihaloide 105. Chromiazid 106. Chromicyanid und die Salze der Chromicyanwasserstoffsäure 106. Chromirhodanid und die Salze der Chromirhodanwasserstoffsäure 109. Chromihydroxyd 112. Chromioxyd 119. Chromite 123. Chromo-Chromioxyd 127. Chromisulfid 128. Sulfochromite 128. Chromiselenid 130. Chromichlorat 130. Chromiperchlorat 130. Chromibromat und -jodat 131. Chromisulfit 131. — Chromisulfat 132. Violettes Chromisulfathydrat 133. Grüne Chromisulfate 135. Chromisulfatlösungen 136. Konstitution der Chromisulfate 146. Gleichgewichte und Umwandlungen 148. Basische Chromisulfate 150. Saure Chromisulfate und Chromischwefelsäuren 151. Doppelsalze und Komplexsalze des Chromisulfats: Chromialaune 156 (Kalium-Chromialaun 157, Ammonium-Chromialaun 163, die übrigen Chromalaune 166; Entwässerungsprodukte der Alaune 167; Verbindungen vom Typus $[Cr(SO_4)_3]RI_3$ 168). Chromisulfathalogenide 168. — Chromidithionat 170. Chromiselenit und -selenat 171. Chrominitrat 171. Chromihypophosphat 173. Chromiphosphit 174.

Seite

Chromiphosphate 174. Chromiarsenit und -arsenate 175. Chromiantimonat 176. Chromicarbonat 176. Chromiformiate 176. Chromiacetate 178. Komplexe Chromiacetate 179. — Chromioxalat 185. Komplexe Chromioxalate 187. 3-Oxalato-Chromiate 189. Deren Spiegelbild-Isomerie 193. 2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate 195. 2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate 198. 2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiate 200. 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate 200. 2-Oxalato-1-Acetato-1-Aquo-Chromiate 201. 2-Oxalato-2-Acetato-Chromiate 202. Oxalato-Glykokoll-Chromiate 202. — Chromidoppelsilicate 203. Chromisilicofluorid 204. Chromiborate 204.

Chromiammine 204

Einkernige Chromiammine 208. I. Salze der dreiwertigen Kationen $[CrX_6]'''$ 210. 6-Ammin-Chromisalze (Luteosalze) 210. 5-Ammin-1-Aquo-Chromisalze (Roseosalze) 219. 4-Ammin-2-Aquo-Chromisalze 221. 3-Ammin-3-Aquo-Chromisalze 224. 2-Ammin-4-Aquo-Chromisalze 224. — II. Salze der zweiwertigen Kationen $[CrRX_5]''$ 227. 1-Acido-5-Ammin-Chromisalze (Purpureosalze) 227. 1-Acido-4-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 238. 1-Acido-3-Ammin-2-Aquo-Chromisalze 243. 1-Acido-2-Ammin-3-Aquo-Chromisalze 244. — III. Salze der einwertigen Kationen $[CrR_2X_4]'$ 244. 2-Acido-4-Ammin-Chromisalze 245. 2-Acido-3-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 259. 2-Acido-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze 261. — IV. Nichtdissoziierende Verbindungen $[CrR_3Am_3]$ 264. 3-Acido-3-Ammin-Chromisalze 265. 3-Acido-2-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 266. — V. Salze der einwertigen Anionen $[CrX_2R_4]'$ 269. 4-Acido-2-Ammin-Chromiate 269.

Zweikernige Chromiammine 275. Diol-2-Chromisalze 276. Rhodo- und Erythrochromisalze 277. Normale Rhodochromisalze 278. Basische Rhodochromisalze 280. Normale Erythrochromisalze 281. Basische Erythrochromisalze 282. Rhodosochromisalze 283.

Vierkernige Chromiammine 285.

Verbindungen des vier- und fünfwertigen Chroms 286

Verbindungen des sechswertigen Chroms 288

Bildung aus den niedrigeren Oxydationsstufen 289. Technologie der Chromate 293. Eigenschaften fester Chromate 300. Eigenschaften der Chromatlösungen 301. Konstitution der Lösungen von Chromsäure und Chromaten 306. Reaktionen der Chromationen, Oxydationspotential 312. Reaktionskinetik und Reaktionsmechanismus der Chromsäure und Chromate 316. Thermochemie der Verbindungen von Cr^{VI} 317.

Chromtrioxyd 320. — Die einzelnen Chromate: Lithiumchromate 328. Natriumchromate 331. Kaliumchromate 341. Rubidiumchromate 361. Cäsiumchromate 364. Ammoniumchromate 364. Doppelsalze der Alkalichromate 369. Kupferchromate 370. Silberchromate 372. Goldchromate 374. Berylliumchromat 374. Magnesiumchromat 375. Calciumchromate 376. Strontiumchromate 380. Bariumchromate 380. Zinkchromate 382. Cadmiumchromate 383. Mercurochromate 384. Mercurichromate 385. Aluminiumchromate 387. Indium- und Thalliumchromate 388. Bleichromate 388. Wismutchromate 395. Chromichromate 396. Manganchromate 398. Eisenchromate 399. Kobaltchromate 400. Nickelchromate 401. Ester der Chromsäure 402.

Substitutionsprodukte der Chromsäure 402. Chromylfluorid 403. Fluorchromsaure Salze 403. Chromylchlorid 404. Trichromylchlorid 409. Chromylsubchlorid 409. Chlorchromsäure und ihre Salze 409. Bromide, Jodide und Cyanide der Chromsäure 411. Amido-, Imido- und Nitroderivate der Chromsäure 412. Komplexverbindungen von Chromsäure mit Säuren 414.

Überchromsäure und Perchromate 415

Geschichtliches 415. Die Reaktion zwischen Chromaten und Wasserstoffperoxyd 417. Konstitution der Perchromate 421. Die einzelnen Perchromate 422. Derivate des „Chromtetroxyds" 423. Rote Perchromate 425. Blaue Perchromate 428.

Seite

Verbindungen unbestimmter Wertigkeit und Chromlegierungen . . 430
Chromboride 430. Chromcarbide 431. Chromsilicide 433. Chromnitrid 434. Chromphosphide 435. Chromarsenide 436. Chromlegierungen 436.
Literatur 438
Kolloidchemie des Chroms (Jander) 468
Kolloides Chrom 468. Kolloides Chromihydroxyd 469. Andere kolloide Chromverbindungen 474.

Molybdän

Atomgewicht (J. Meyer) 476
Molybdän und seine Verbindungen (Koppel) 490
Geschichtliches 490. Vorkommen 490. Verarbeitung der Molybdänerze 491. Reindarstellung von Molybdänverbindungen 493. — Molybdänmetall: Darstellung 494. Dehnbares (schmiedbares) Molybdän 498. Physikalische Eigenschaften 498. Chemisches Verhalten 501. Elektromotorisches Verhalten, Passivität 502. Pyrophorisches Molybdän 504. — Technische Verwendung 504. Stellung im System 505. Analytisches 506.
Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns 507
Molybdändichlorid 508. Molybdändibromid 511. Molybdändijodid 512. Konstitution der Verbindungen von Mo^{II} 514.
Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns 514
Molybdäntrifluorid 515. Molybdäntrichlorid 515. Molybdäntribromid 517. Komplexe Rhodanide von Mo^{III} 517. Dimolybdäntrioxyd 521. Molybdäntrihydroxyd 521. Dimolybdäntrisulfid 521. Salze von Mo^{III} 522.
Verbindungen des vierwertigen Molybdäns 522
Molybdäntetrafluorid 523. Molybdäntetrachlorid 523. Molybdäntetrabromid und -jodid 524. Molybdäntetrahydroxyd 524. Molybdändioxyd 525. Molybdändisulfid 527. Cyanverbindungen von Mo^{IV} 528.
Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns 534
Fluoride von Mo^{V} 535. Molybdänpentachlorid 536. Oxychloride von Mo^{V} 538. Bromverbindungen von Mo^{V} 540. Cyanverbindungen von Mo^{V} 542. Rhodanverbindungen von Mo^{V} 543. Hydroxyde von Mo^{V} 544. Dimolybdänpentoxyd 545. Dimolybdänpentasulfid 546. Sulfat von Mo^{V} 547. Ameisensäureverbindungen von Mo^{V} 547. Oxalsäureverbindungen von Mo^{V} 547.
Verbindungen des sechswertigen Molybdäns 548
Molybdänhexafluorid 549. Molybdänoxyfluoride 550. Fluoroxymolybdate 551. Oxychloride von Mo^{VI} 556. Molybdänoxychloride mit verschiedenen Wertigkeitsstufen 557. Molybdänhydroxychloride 558. Chloroxymolybdate 560. Bromverbindungen von Mo^{VI} 561. Schwefelsäureverbindungen von Mo^{VI} 562.
Molybdäntrioxyd 563. Molybdäntrioxyddihydrat 566. Molybdäntrioxydmonohydrat 572. — Molybdate 574. Normale und Isopolymolybdate 576. Deren Lösungen 579. Deren Reaktionen 583. Elektrolyse der Molybdatlösungen 585. Thermochemie der Molybdate 591. Katalytische Wirkung von Molybdaten 591.
Die einzelnen Molybdate: Lithiummolybdate 591. Natriummolybdate 593. Kaliummolybdate 601. Rubidiummolybdate 605. Cäsiummolybdate 606. Ammoniummolybdate 607. Doppelsalze der Alkalimolybdate 610. Kupfermolybdate 611. Silbermolybdate 612. Goldmolybdat 613. Berylliummolybdate 613. Magnesiummolybdate 613. Calciummolybdate 615. Strontiummolybdat 615. Bariummolybdate 616. Zinkmolybdate 617. Cadmiummolybdate 617. Quecksilbermolybdate 617. Aluminiummolybdate 618. Cerimolybdate 618. Molybdate von Indium, Thallium, Titan, Zirkon, Thorium 619. Zinnmolybdate 620. Bleimolybdate 620. Wismutmolybdate 621. Chrommolybdate 621. Molybdänmolybdat (Molybdänblau) 621.

Seite

Komplexe Molybdänmolybdate 629. Manganmolybdate 630. Eisenmolybdate 632. Kobaltmolybdate 632. Nickelmolybdate 633. Platinmolybdate 634.

Metamolybdate (Molybdänsäureaquate) und säurereichere Molybdate 635. Lithiumsalze 638. Natriumsalze 638. Kaliumsalze 642. Rubidiumsalze 643. Cäsiumsalze 644. Ammoniumsalze 644. Magnesiumsalze 647. Calciumsalze 647. Strontium- und Bariumsalze 648. Zink-, Cadmium- und Thalliumsalze 649.

Substitutionsprodukte der Molybdänsäure 649. Molybdänsäureamid und Amidomolybdänsäure 649. Heteropolymolybdate 650. Molybdäntrisulfid 651. Sulfooxymolybdate 651. Sulfomolybdate 653. Molybdänselenid 656.

Permolybdate und verwandte Verbindungen 656

Permolybdate 656. Permolybdänsäuren 659. Natriumpermolybdat 660. Kaliumpermolybdate 660. Rubidiumpermolybdate 661. Cäsiumpermolybdate 662. Ammoniumpermolybdate 662. Magnesiumpermolybdat 663. Bariumpermolybdat 663. Permolybdate der Schwermetalle 663. Fluoroxypermolybdate 664. Persulfomolybdate 665.

Verbindungen unbestimmter Wertigkeit und Legierungen 668

Molybdännitride usw. 668. Molybdänphosphide 670. Molybdäncarbide 670. Molybdäncarbonyl 672. Molybdänsilicide 672. Molybdänboride 673. Molybdänlegierungen 674.

Literatur 674

Kolloidchemie des Molybdäns (Jander) 687

Kolloides Molybdän 687. Kolloides Molybdäntrihydroxyd und -tetrahydroxyd 687. Kolloides Molybdänpentahydroxyd 688. Kolloides Molybdäntrioxyd (Molybdänsäure) 692. Kolloides Molybdänblau 696. Kolloides Molybdäntrisulfid 700.

Wolfram

Atomgewicht (J. Meyer) 702

Wolfram und seine Verbindungen (Koppel) 716

Geschichtliches 716. Vorkommen 716. Verarbeitung der Wolframerze 718. — Wolframmetall: Darstellung von nicht geschmolzenem Wolfram 719. Darstellung von geschmolzenem Wolfram 721. Reinigung und Schmelzen von Rohwolfram 723. Dehnbares (schmiedbares) Wolfram 724. Physikalische Eigenschaften 731. Elektromotorisches Verhalten, Passivität 741. Chemisches Verhalten 742. Technische Verwertung 744. Die elektrische Wolframglühlampe 745. Stellung im periodischen System 750. Analytisches 751.

Verbindungen des zweiwertigen Wolframs 752

Wolframdichlorid 752. Wolframdibromid 753. Wolframdijodid 754.

Verbindungen des dreiwertigen Wolframs 754

Doppelchloride von W^{III} 754.

Verbindungen des vierwertigen Wolframs 756

Wolframtetrachlorid 757. Wolframtetrajodid 757. Cyanide von W^{IV} 757. Wolframdioxyd 762. Wolframdisulfid 763. Wolframdiselenid 764.

Verbindungen des fünfwertigen Wolframs 764

Wolframpentachlorid 764. Chlorowolframite 765. Wolframpentabromid 767. Wolframpentacyanid 767. Wolframpentarhodanid 768. Diwolframpentoxyd 769. Wolframyloxalat-Doppelsalze 769.

Verbindungen des sechswertigen Wolframs 770

Beziehungen zu den niederen Oxydationsstufen 771. Wolframhexafluorid 772. Wolframoxyfluoride 773. Fluoroxywolframate 774. Wolframhexachlorid 776. Oxychloride von W^{VI} 779. Wolframhexabromid 782. Oxybromide von W^{VI} 782.

Seite

Wolframtrioxyd und Wolframsäuren 783. Abscheidung von Wolframsäure aus den Mineralien 783. Reindarstellung von Wolframverbindungen 785. Wolframtrioxyd 787. Wolframtrioxydhydrate 789.
Wolframate 791. Normale und Isopolywolframate 795. Deren Lösungen 798. Thermochemie des Wolframtrioxyds und der Wolframate 800.
Die einzelnen Wolframate: Lithiumwolframate 800. Natriumwolframate 801. Kaliumwolframate 809. Rubidiumwolframate 812. Ammoniumwolframate 812. Doppelsalze der Alkaliwolframate 814. Kupferwolframate 814. Silberwolframate 815. Berylliumwolframate 816. Magnesiumwolframate 816. Calciumwolframate 816. Strontiumwolframate 817. Bariumwolframate 817. Zinkwolframate 819. Cadmiumwolframate 819. Quecksilberwolframate 819. Wolframate von Aluminium, Indium, Thallium, Zinn 820. Bleiwolframate 1064. Chromwolframate 820. Wolframwolframat (Wolframblau) 821. Manganwolframate 822. Eisenwolframate 823. Wolframate von Kobalt, Nickel, Platin 824. Verbindungen von Wolframsäuren mit Säuren 825.
Metawolframate (Wolframsäureaquate) 825. Metawolframsäure 827. Metawolframate von Lithium, Natrium 829. Metawolframate von Kalium, Rubidium, Ammonium 831. Metawolframate von Kupfer, Silber 832. Metawolframate von Beryllium, Magnesium, Calcium 832. Metawolframate von Strontium, Barium 833. Metawolframate von Zink, Cadmium, Quecksilber 833. Metawolframate der übrigen Metalle 834.
Wolframbronzen 834.
Wolframtrisulfid und Sulfowolframate 837. Wolframtriselenid 839. Perwolframsäure und Perwolframate 840.

Verbindungen unbestimmter Wertigkeit und Legierungen 842
Wolframnitride usw. 842. Wolframphosphide 843. Wolframarsenid 844. Wolframcarbide 844. Wolframsilicide 849. Wolframborid 850. Wolframlegierungen 850.

Literatur 851

Kolloidchemie des Wolframs (Jander) 861
Kolloides Wolfram 861. Kolloide Wolframsäure 862. Kolloides Wolframblau 866. Kolloides Wolframsulfid 867.

Uran

Atomgewicht (J. Meyer) 869

Uran und seine Verbindungen (R. J. Meyer) 884
Geschichtliches 884. Vorkommen 884. Chemischer Charakter 887. Analytisches 890. Gewinnung von Uranverbindungen aus Pechblende 891. Technische Verwertung 893. Physiologische Wirkungen 893. — Uranmetall: Darstellung 894. Pyrophores Uran 895. Physikalische Eigenschaften 895. Chemische Eigenschaften 897. Elektromotorisches Verhalten 897.

Verbindungen mit abnormer oder unbestimmter Wertigkeit . . . 898
Urancarbid 898. Uransilicid 899. Uranborid 900. Uranlegierungen 900.

Verbindungen des zweiwertigen Urans 900
Urandifluorid 900. Uranmonosulfid 901.

Verbindungen des dreiwertigen Urans 901
Urantrichlorid 901. Urantribromid 901. Uransesquisulfid 901. Uransesquiselenid 901. Uransesquitellurid 901. Uranmonophosphid 902. Saures Uransulfat 902.

Verbindungen des vierwertigen Urans, Uranoverbindungen . . . 902
Urantetrafluorid 903. Uranooxyfluorid 903. Urantetrachlorid 903. Urantetrabromid 904. Urantetrajodid 905. Komplexe der Uranhalogenide 905. Urandioxyd 905. Uranohydroxyde 907. Urano-Ceroxyd 908. Uranosulfid 908. Uranooxysulfid 908. Uranoselenid 909. Uranonitrid 909. Urano-

Seite

phosphid 909. Uranoarsenid 909. Uranoantimonid 909. — Uranosulfit 910. Uranosulfat 910. Komplexe Uranosulfate 913. Uranodithionat 913. Uranoselenat 913. Uranomolybdat 913. Uranowolframat 914. Uranonitrat 914. Uranophosphate 914. Komplexe Uranophosphate 915. Uranoarsenat 916. Uranoantimonat 916. Uranooxalat und Komplexe 916.

Verbindungen aus vier- und sechswertigem Uran 917
Uranpentachlorid 918. Uranpentoxyd 918. Uranoktoxyd 918. Violette Uranhydroxyde 919.

Verbindungen des sechswertigen Urans, Uranylverbindungen . . . 920
Der Vorgang $UO_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ 920. Das Oxydationspotential 920. Einfluß der Belichtung auf das Potential 921. Elektrolyse von Uranylsalzlösungen 925. Eigenschaften der Uranylsalze 926. — Uranhexafluorid 930. Uranylfluorid und Komplexe 932. Uranylchlorid 933. Komplexe des Uranylchlorids 934. Uranylbromid 935. Uranyljodid 935. Uranylcyanid 935. Uranylferrocyanid 936. Uranylcyanat 936. Uranylrhodanid 936. Urantrioxyd 937. Uranylhydroxyd (Uransäure) 937. Uranylsulfid 938. Uranylselenid 938. Uranrot 938. — Uranylchlorat 940. Uranylperchlorat 940. Uranylbromat 940. Uranyljodat 940. Uranylsulfite 941. Uranylthiosulfat 942. Uranylsulfat 942. Komplexe Uranylsulfate 944. Uranyldithionat 945. Uranylselenite 945. Uranylselenate 946. Uranylchromate und Komplexe 946. Uranylmolybdate 946. Uranylwolframate 947. Uranylnitrat 947. Komplexe Uranylnitrate 950. Uranylhypophosphit 951. Uranylphosphit 951. Uranylphosphate 951. Komplexe Uranylphosphate 952. Uranylarsenit 953. Uranylarsenate und Komplexe 954. Uranylcarbonat und Komplexe 954. — Uranylsalze organischer Säuren 955. Uranylformiat 955. Uranylacetat 956. Komplexe aliphatische Uranylsalze 957. Uranyloxalat und Komplexe 958. Uranyltartrat 959. — Uranylsilicat und -silicofluorid 960. Uranylborat und -perborat 960.
Uranate: Lithiumuranat 960. Natriumuranate 961. Kaliumuranate 961. Rubidiumuranat 961. Ammoniumuranate 961. Hydroxylaminuranat 962. Uranate von Ca, Sr, Ba, Mg, Ag, Bi 962.

Uranperoxyd und Peruranate 963
Uranperoxyd 963. Peruranate von Li, Na, K, NH_4, Ca, Ba, Cu, Ni, Pb 964. Komplexe von Uranperoxyd 964.

Literatur 965

Kolloidchemie des Urans (Jander) 974
Kolloides Uran 974. Kolloides Uranohydroxyd 974. Kolloides Urantrioxydhydrat 975. Kolloide Uranylaminphosphate 975. Kolloides Ammoniumuranat 976.

Heteropolysäuren (Rosenheim) 977
Begriffsbestimmung 977. Einteilung 977. Bestandteile der Polyanionen 977. Natürliches Vorkommen 978. Geschichte 979. Bildungsweise und Zusammensetzung 981. — Konstitution 981. Isomerien 987. Ungesättigte Grenzreihen 988. Mehrkernige Heteropolyanionen 990. — Allgemeine Eigenschaften 993. Kristallographie 993. Verhalten in Lösungen 996. Gleichgewichte in Lösungen 998. Elektrisches Leitvermögen, elektrochemisches Verhalten 998. Osmotisches Verhalten 1002. Optisches Verhalten 1003. Allgemeines chemisches Verhalten 1004.

Die einzelnen Heteropolysäuren und -salze 1005
Begrenzung und Anordnung des Stoffes 1005. Nomenklatur 1007.

Heteropolyverbindungen von Zentralatomen aus der 7. Gruppe . . 1007
Heteropolyperjodate 1007. Molybdänsäureperjodate 1007. Wolframsäureperjodate 1008. Vanadinsäureperjodate 1008. — Heteropolyjodate 1008. Molybdänsäurejodate 1008. Wolframsäurejodate 1009. Vanadinsäurejodate 1009. Chromsäurejodate 1009.

Seite

Heteropolyverbindungen von Zentralatomen aus der 6. Gruppe . . 1010
Heteropolytellurate 1010. Molybdänsäuretellurate 1010. Wolframsäuretellurate 1010. Salpetersäuretellurate 1011. Phosphorsäuretellurate 1011. Arsensäuretellurate 1011. Oxalsäuretellurate 1011. — Heteropolytellurite 1012. — Heteropolyselenate 1012. — Heteropolyselenite 1013. Molybdänsäureselenite 1013. Vanadinsäureselenite 1013. Uransäureselenite 1015. — Heteropolysulfate 1015. — Heteropolysulfite 1016. Molybdänsäuresulfite 1016. Uransäuresulfite 1016. — Heteropolymolybdate 1017. Ameisensäuremolybdate 1017. Oxalsäuremolybdate 1017. Weinsäuremolybdate 1018. — Heteropolypermolybdate 1018. Heteropolymolybdänite 1019. — Heteropolywolframate 1019. Oxalsäurewolframate 1019. Weinsäurewolframate 1019. — Heteropolyperwolframate 1019. Heteropolywolframite 1019. — Heteropolyuranate 1019.

Heteropolyverbindungen von Zentralatomen aus der 5. Gruppe . . 1020
Heteropolyphosphate 1020. Molybdänsäurephosphate: 12-Molybdänsäurephosphate (gesättigte Grenzreihe) 1020; 9-Molybdänsäurephosphate (Luteophosphormolybdate) 1022; 17-Molybdänsäure-2-phosphate 1024; weiße Molybdänsäurephosphate 1024. Wolframsäurephosphate: 12-Wolframsäurephosphate (gesättigte Grenzreihe) 1025; 11-Wolframsäurephosphate 1027; 21-Wolframsäure-2-phosphate 1027; 9-Wolframsäurephosphate (Luteophosphorwolframate) 1028; 17-Wolframsäure-2-phosphate 1029. Vanadinsäurephosphate 1029. Molybdänsäure-Vanadinsäurephosphate und Wolframsäure-Vanadinsäurephosphate 1030. Uransäurephosphate 1032. Chromsäurephosphate 1032. Schwefelsäurephosphate 1032. Selensäurephosphate 1032. Heteropolyhypophosphate, -phosphite und -hypophosphite 1032. — Heteropolyarsenate 1033. Molybdänsäurearsenate 1033. Molybdänsäurealkylarsinate 1036. Wolframsäurearsenate 1036. Vanadinsäurearsenate 1037. Uransäurearsenate 1038. Chromsäurearsenate 1038. Schwefelsäurearsenate 1038. Selensäurearsenate 1038. — Heteropolyarsenite 1039. — Heteropolyantimonate und -antimonite 1039. — Heteropolyvanadate und -vanadite 1039. — Heteropolynitrate 1040.

Heteropolyverbindungen mit vierwertigen Zentralatomen 1040
Heteropolysilicate 1040. Molybdänsäuresilicate 1041. Wolframsäuresilicate 1041. Molybdänsäure-Vanadinsäuresilicate und Wolframsäure-Vanadinsäuresilicate 1044. — Heteropolytitanate 1045. Heteropolyzirkonate 1045. Heteropolystannate 1045. Heteropolycerate 1046. Heteropolythorate 1046. Heteropolymanganite 1046. Heteropolyplatinate 1047.

Heteropolyverbindungen mit dreiwertigen Zentralatomen 1047
Heteropolyborate 1047. Heteropolyverbindungen von Al^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Rh^{III} 1048.

Heteropolyverbindungen mit der Zentralgruppe H_2 oder mit zweiwertigen Zentralatomen 1050
Heteropolyaquate 1050. Molybdänsäureaquate 1051. Wolframsäureaquate 1051. Vanadinsäureaquate 1052. Molybdänsäure-Vanadinsäureaquate 1052. Wolframsäure-Vanadinsäureaquate 1052. — Metallverbindungen 1053.

Literatur 1054

Sachregister 1065

Allgemeine Bemerkungen zu den Atomgewichten.

Nachdem man die Atomgewichte der Elemente gerade 100 Jahre lang als das sicherste Kennzeichen der chemischen Urstoffe betrachtet hat, ist in dieses System eine gewisse Unsicherheit durch die Forschungen der letzten Jahre, vor allem durch die Entdeckung der isotopen Stoffe gebracht worden, die bei chemischer Identität verschiedene, innerhalb kleiner Grenzen schwankende Atomgewichte zeigen. Die Radiochemie hat theoretisch und experimentell nachgewiesen, daß z. B. das Blei ein Atomgewicht besitzen kann, das zwischen 206 und 208 liegt, je nachdem es als Zerfallsprodukt des Radiums oder des Thoriums oder als „gewöhnliches" Blei oder als Gemisch dieser Bleiarten auftritt. Ferner lehrt uns die radioaktive Forschung, daß, wenn nicht sämtliche, so doch sicherlich zahlreiche Elemente allmählich in andere Stoffe zerfallen, daß ihre Lebensdauer häufig recht begrenzt ist. Das sind aber Erscheinungen, welche die Atomgewichtsforschung an der Wurzel zu fassen scheinen, und es kann daher wohl die Frage aufgeworfen werden, ob denn der ungeheure Fleiß, die gewaltige Arbeit und die große Kunst in der Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen bei der jetzt eingetretenen Unsicherheit auch noch einen wissenschaftlichen Wert hat und ob die unendliche, auf die Erreichung äußerster Genauigkeit gerichtete Mühe nicht umsonst gewesen ist.

Was die Lebensdauer der Elemente anbetrifft, so scheint sie nach den bisherigen Beobachtungen beim O, H, N, Cl, Br, J, S, Na und Ag unendlich groß zu sein, so daß die fundamentalen Atomgewichte dieser Elemente durch die neuen Entdeckungen nicht berührt werden. Beim K hat man zwar eine radioaktive Strahlung beobachtet, aber einen Zerfall bisher noch nicht feststellen können. Falls die Strahlung tatsächlich dem K selbst, nicht einem Begleiter zukommt, wäre noch die Lebensdauer des Kaliums festzustellen, die aber sicherlich recht groß sein muß, so daß das Atomgewicht des K dadurch nicht merkbar berührt wird. Auch die meisten andern wichtigeren Elemente scheinen genügend lange Lebensdauer zu haben, so daß der Bestimmung ihrer Atomgewichte nur die üblichen Schwierigkeiten im Wege stehen. Für die kurzlebigen Elemente aber, wie z. B. RaC′ mit der Halbwertszeit von etwa 10^{-7} Sekunden, müssen neue Verfahren zur Bestimmung der Atomgewichte herangezogen werden, die uns die Radiochemie schon darbietet. Durch die Einführung des Begriffes der Lebensdauer der Elemente werden demnach die bisherigen Untersuchungen über die Größe der Atomgewichte der Elemente kaum berührt, weil diese im allgemeinen zu langsam zerfallen, um im Verlaufe einer

Untersuchung ihr Atomgewicht unter den Händen des Experimentators merklich zu ändern.

Größer ist jedoch der Einfluß der Entdeckung der Isotopie auf unser Problem. Die Tatsache, daß ein chemisches „Element" je nach seiner Herkunft ein etwas verschiedenes Atomgewicht haben kann, macht eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen durch Nichtbeachtung dieses damals unbekannten Punktes weniger wertvoll. Erfreulicherweise scheinen diese isotopen Elementengruppen nicht zahlreich zu sein. Ihre Atomgewichte liegen sämtlich über 200; es gehören dazu Thallium, Blei, Wismut, die Emanationen, Radium, Thorium und Uran. Hier muß also die Atomgewichtsforschung noch einmal von vorn anfangen, wie es O. Hönigschmid und andere mit so schönem Erfolge bereits beim Blei getan haben. Es könnten auch Zweifel entstehen, ob das Blei noch als Basis für andere Bestimmungen dienen kann, soweit die Herkunft des jeweils verwendeten Bleis und damit auch sein Atomgewicht nicht definiert ist; allerdings hat Baxter bei der Untersuchung verschiedener inaktiver Bleimineralien aus verschiedenen geologischen Lagerstätten Abweichungen im Atomgewicht des Bleis nicht nachweisen können.

Auf Grund der radioaktiven Erscheinungen erweitert sich die Aufgabe der Atomgewichtsforschung demnach jetzt dahin, die Atomgewichte nicht nur bei langlebigen Elementen, sondern unter Benutzung passender Verfahren auch für kurzlebige Stoffe zu bestimmen, ferner die Atomgewichte für die verschiedenen isotopen Elemente, die gemäß ihrer Abstammung genau zu kennzeichnen sind, festzulegen und gemäß der Zerfallshypothese zahlenmäßig zu den Atomgewichten ihrer Ausgangsstoffe in Beziehung zu setzen.

Gerade aber für die letzte Aufgabe erweisen sich die neueren Fortschritte in den Verfahren zur Atomgewichtsbestimmung, die uns eine Reihe grundsätzlicher, früher nicht beachteter Fehlerquellen kennen gelehrt und zu Ergebnissen von einst ungeahnter Genauigkeit geführt haben, als unerläßliche Hilfsmittel. Nur mit diesem Rüstzeug werden die Probleme der Isotopie und des Atomzerfalls zu lösen sein.

Julius Meyer.

Chrom. Cr.

Atomgewicht des Chroms*).

$Cr = 52{,}01$ ($O = 16$, $Ag = 107{,}880$).

Die Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen des Chroms ist für den Analytiker von besonderem Reiz, weil sie deutlich zeigt, wie die Fehlerquellen der einzelnen Verfahren von Untersuchung zu Untersuchung allmählich erkannt und von den Nachfolgern nach Möglichkeit ausgemerzt werden.

1. Wahl des Atomgewichtes.

Die Entscheidung über die Größe des Atomgewichtes des Chroms zwischen den verschiedenen Möglichkeiten ist von besonderer Bedeutung gewesen, weil die sich hieraus ergebende Zusammensetzung des Chromioxyds auch maßgebend war für die Wahl der Atomgewichte des Eisens, Aluminiums und Mangans. Indessen hat die Wahl des Atomgewichtes des im Jahre 1797 von Vauquelin[1]) entdeckten Elementes keine besonderen Schwierigkeiten gemacht, weil seine chemische Ähnlichkeit in den verschiedenen Verbindungsstufen mit anderen, zum Teil genügend bekannten Grundstoffen die Zusammensetzung seiner Verbindungen verhältnismäßig leicht erkennen ließ. Berzelius[2]) hatte zwar 1818 dem Chromsäureanhydrid zunächst die Formel CrO_6 zugeschrieben, schlug aber schon wenige Jahre später**) ein Atomgewicht von der Größenordnung 52 vor, das bis heute auch nicht angefochten ist, während Gmelin das Äquivalentgewicht halb so groß wählte. Berzelius stellte mit untrüglichem chemischen Gefühl und auf Grund eingehender Betrachtungen fest, daß im Chromioxyd auf 2 Atome Cr 3 Atome O kommen müssen, während im Chromsäureanhydrid das Verhältnis dieser Elemente 1 : 3 ist. Denn die Sauerstoffmenge im Chromsäureanhydrid verhält sich zu der im Chromioxyd, auf die gleiche Menge Cr bezogen, wie 2 : 1. Ferner enthält das Chromsäureanhydrid in den neutralen Chromaten dreimal soviel Sauerstoff als die Base. Daraus geht hervor, daß das Chromsäureanhydrid 3 Atome

*) Bei der kritischen Bearbeitung der Untersuchungen über die Atomgewichte habe ich mich nach Möglichkeit an die bewährten Grundsätze des bisherigen Bearbeiters B. Brauner zu halten gesucht, um die Einheitlichkeit im Ganzen zu wahren. Nur in einigen Kleinigkeiten habe ich mir geringfügige Änderungen erlaubt. Bei der Auswertung der Atomgewichte der einzelnen Versuchsreihen werden die erhaltenen Atomgewichtszahlen nicht durchweg mit zwei oder drei Dezimalbruchstellen angegeben, sondern dem allgemeinen naturwissenschaftlichen Brauche folgend nur so weit, daß nach der Genauigkeit der betreffenden Messungen, wie sie sich auf Grund unserer heutigen Kenntnisse darstellt, die vorletzte Stelle im allgemeinen zuverlässig ist, die letzte aber eine gewisse Unsicherheit in sich trägt. J. Meyer.

**) Vgl. dazu die Darstellung von B. Brauner über den Wechsel in den Ansichten von Berzelius, dieses Handbuch, Bd. II, 1, S. 204.

O auf 1 Atom Cr enthält, und daraus folgt weiter, daß das Verhältnis der Chromatome zu den Sauerstoffatomen im Chromioxyd 2 : 3 ist. Diese Bestimmung der Zusammensetzung des Chromioxyds als Cr_2O_3 und des Chromsäureanhydrids als CrO_3 ist von besonderer Wichtigkeit, weil aus der Isomorphie des Cr_2O_3 mit Aluminium-, Ferri- und Manganoxyd auch die Zusammensetzung dieser Oxyde hervorgeht.

Die von Berzelius getroffene Wahl des Atomgewichtes des Chroms brauchte in der folgenden Zeit nicht umgestoßen zu werden, sondern ist seitdem vielfach, auch in den letzten Jahren noch, bestätigt worden.

a) Molekulargewichte. Ganz eindeutig und entscheidend für die Wahl der Atomgewichte sind wohl nur die unmittelbaren Bestimmungen der Molekulargewichte von Verbindungen des Elements, die sich bei Metallen allerdings nur ausnahmsweise durchführen lassen, wenn man dissoziierende Verbindungen als nicht eindeutig außer Betracht läßt. Im Acetylacetonat des Chroms haben Urbain und Debierne[20]) eine Verbindung aufgefunden, die sich für diese Zwecke recht gut eignet, da sie sich leicht lösen läßt, im gelösten Zustand nicht zersetzt wird und auch nicht dissoziiert. Die beiden Forscher bestimmten die Gefrierpunktserniedrigung welche das Chromiacetylacetonat bei der Auflösung in Benzol hervorbrachte, und berechneten daraus das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in zwei Versuchen zu 337 und 337, während sich nach der gewählten Formel $Cr(CH_3COCHCOCH_3)_3$ der Wert 349 ergibt. Ein Zweifel an der richtigen Wahl des Atomgewichtes des Cr von ungefähr 52 ist demnach nicht möglich. Dieses Ergebnis wird durch einen Befund von F. Hein[34]) unterstützt, der ein Pentaphenylchrombromid darstellte und dessen Molekulargewicht in siedendem Chloroform zu 480 (bei einer zweiten, wegen geringer Substanzmenge ungenaueren Bestimmung allerdings nur zu 408) fand, während sich nach der Formel $(C_6H_5)_5CrBr$ der Wert 517 mit $Cr = 52$ berechnet.

In guter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen auch die Bestimmungen der Dichte des vergasten Chromylchlorids durch Carstanjen[12]) nach dem Dumasschen Verfahren. Er findet für die Dichte den Wert 5,39, während er für die Formel CrO_2Cl_2 mit $Cr = 52$ 5,48 berechnet.

Auch die Dampfdichtebestimmung von Nilson und Pettersson[15]) können wir zur Unterstützung der Entscheidung von Berzelius noch heranziehen. Für Chromtrichlorid fanden diese beiden Forscher zwischen 1200° und 1300° Zahlen, die mit der berechneten Dichte 5,47 gut zusammenfielen. Bei höheren Temperaturen tritt allerdings allmählich Dissoziation, bei tieferen Temperaturen aber Assoziation ein; in dem erwähnten Gebiet liegt also die Verbindung $CrCl_3$ vor, darunter bildet sich wahrscheinlich $(CrCl_3)_2$, während darüber wohl freies Chlor abgespalten wird. Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Untersuchung des Chromochlorids gefunden, das innerhalb der angewendeten Temperaturen Dichten ergab, die auf Assoziation zu Cr_2Cl_4 hindeuteten. Das ist jedoch eine Erscheinung, die Nilson und Pettersson in noch ausgeprägterer Weise auch beim Ferrochlorid auffanden. Denn hier beobachteten sie bei tieferen Temperaturen die Verbindung Fe_2Cl_4, während $FeCl_2$ erst bei höheren Temperaturen auftrat. Auf jeden Fall stehen aber die Versuche von Nilson und Pettersson nicht mit der Annahme in Widerspruch, daß die Zusammensetzung des Chromichlorids durch die Formel $CrCl_3$ und die des Chromochlorids durch $CrCl_2$ auszudrücken ist.

b) Atomwärme. Auch die spezifische Wärme und die daraus abgeleitete Atomwärme des metallischen Chroms bestätigt die Richtigkeit der

Wahl des Atomgewichtes durch Berzelius. Allerdings ist die spezifische Wärme des Chroms von der Temperatur stark abhängig und nimmt mit ihr erheblich zu, eine Erscheinung, die aber nicht nur auf das Chrom und einige andere Elemente beschränkt ist, sondern nach den Untersuchungen von Nernst bei tieferen Temperaturen für alle Elemente gilt. Wählt man für das Chrom ein Atomgewicht von der Größenordnung 52, so strebt die Atomwärme des Cr mit steigender Temperatur einem Werte in der Nähe von 6 zu, wie es die Regel von Dulong und Petit verlangt. Dewar[31]) fand bei -223^0 die Atomwärme des Cr zu 0,7. Nach Richards und Jackson[28]) beträgt sie zwischen -188^0 und $+20^0$ 4,14, zwischen $+20^0$ und $+100^0$ aber 5,6. Eine ähnliche Zunahme findet auch Schimpff[30]), der die Atomwärme des Chroms zwischen -190^0 und $+17^0$ zu 4,19, zwischen -79^0 und $+17^0$ zu 5,11 und zwischen $+17^0$ und $+100^0$ zu 5,74 bestimmt hat. Demnach nähert sich die Atomwärme des Chroms schon dicht über $+100^0$ dem Werte 6, um allerdings bei höheren Temperaturen noch etwas weiter zu steigen. An der Richtigkeit eines in der Nähe von 52 liegenden Wertes für das Atomgewicht des Chroms ist auch hiernach nicht zu zweifeln.

c) Isomorphie. Sehr reichhaltige Unterlagen zur Unterstützung der Richtigkeit des gewählten Atomgewichtes bringt uns die Isomorphie, welche die Chromverbindungen der verschiedenen Wertigkeitsstufen dieses Elementes mit einer Reihe von Verbindungen anderer Stoffe von bekannter Zusammensetzung in nahe Beziehung setzt. Da isomorphe Stoffe nach E. Mitscherlich eine analoge Zusammensetzung haben, so ergibt sich eine Bestätigung der Wahl des Atomgewichtes des Cr auch auf diesem Wege. Nach Laurent[21]) sind die Chromosalze isomorph mit den Ferrosalzen. Das dreiwertige Chrom wird in vielen Mineralien durch Aluminium oder dreiwertiges Eisen vertreten, wie denn schon Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3 sämtlich hexagonalrhomboedrisch sind. Die Chromite vom Typus $MeO \cdot Cr_2O_3$ entsprechen den Spinellen $MgO \cdot Al_2O_3$. Isomorph sind ferner die Chromalaune mit den Aluminium- und mit den Eisenalaunen, ferner die komplexen Cyanide $K_4Cr(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6$, sowie $K_3Cr(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$. Weiterhin lassen sich auch Isomorphiefälle zwischen Chromaten, Sulfaten, Selenaten und Molybdaten angeben. So entsprechen sich nach Mylius und Funk[22]) und nach Salkowski[23]) das wasserfreie Natriumsulfat und -chromat, nach Mitscherlich[3]) ferner die entsprechenden Dekahydrate, sowie das Kaliumsulfat und -chromat.

d) Faradaysches Gesetz. Obwohl über die quantitativen Verhältnisse bei der Auflösung und Abscheidung des Chroms aus seinen Lösungen bisher nur wenige Messungen vorliegen, können sie doch mit gutem Erfolge zur Sicherstellung unserer Wahl herangezogen werden. Hittorf[19]) untersuchte die anodische Lösbarkeit des Chroms unter verschiedenen Bedingungen. Benutzte er passives Chrom als Anode, so ging dieses als Chromsäure in Lösung. Hierbei wurden durch die Elektrizitätsmenge 1 F 52/6 g Cr aufgelöst, entsprechend der Formel CrO_3 mit sechswertigem Chrom. Bestand die Elektrode aus aktivem Chrommetall, so löste es sich zu Chromosalz, wobei das Gewicht der Anode für 1 F um 52/2 g Cr abnahm, entsprechend der Formel $CrCl_2$ mit zweiwertigem Chrom. Unter besonderen Bedingungen, als Anode in einer Lösung von $ZnCl_2$ in Alkohol, bildete Chrom bei der Elektrolyse Chromichlorid, wobei ein Drittel des oben gewählten Atomgewichtes des Chroms, 52/3, gelöst wurde, entsprechend der Formel $CrCl_3$ mit dreiwertigem Chrom. Hittorfs Befunde wurden von Kuessner[29]) bestätigt, der das

Chrom als Anode in KCl-Lösung sechswertig in Lösung bringen konnte. Also auch das Faradaysche Gesetz bringt uns völlige Übereinstimmung mit dem von Berzelius gewählten Atomgewichte des Chroms.

e) Periodisches System. Schließlich können wir auch noch die Stellung des Chroms im periodischen System zur Unterstützung unserer Wahl heranziehen. Durch seine Einordnung mit dem Atomgewichte von rund 52 tritt es in die sechste Gruppe und entspricht den hierher gehörigen Elementen durch Bildung der Verbindungen mit sechswertigem Chrom. Mit Wolfram, Molybdän und Uran bildet das Chrom eine engere Gruppe. Auch die Stellung des Chroms zwischen Vanadin und Mangan entspricht seinen Eigenschaften in befriedigender Weise. Abgesehen von den chemischen Eigenschaften ist hier besonders das Röntgenspektrum anzuführen. Die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlen ordnen sich nach den Messungen von Moseley[32]) sowie Siegbahn und Stenström[33]) genau in der erwarteten Weise ein und ergeben für Chrom die Ordnungszahl 24 vor Mn = 25, Fe = 26 usw.

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Wahl des Atomgewichtes durch Berzelius richtig gewesen ist.

2. Bestimmung des Atomgewichtes.

Im Jahre 1909 hat Baxter[26, 27]) mit Unterstützung mehrerer Mitarbeiter im Chemischen Laboratorium der Harvard-Universität das Atomgewicht des Chroms überprüft und ist dabei, den Überlieferungen dieses Institutes in bezug auf Reinheit der zu analysierenden Substanzen, auf Vollständigkeit der Umsetzungen und peinlichste Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen folgend, zu einem Ergebnis gelangt, welches an Sicherheit, Zuverlässigkeit und Übereinstimmung in sich selbst die meisten früheren Untersuchungen anderer Forscher erheblich hinter sich läßt. Die Größe der Fehler der älteren Untersuchungen läßt sich heute nicht mehr angeben, auch nicht schätzungsweise. Zweifellos sind sie aber in einzelnen Fällen recht beträchtlich gewesen, wie die folgenden Darstellungen beweisen werden. Ein Vergleich mit den Werten Baxters ist heute ohne eingehende Untersuchungen über diesen Punkt in den meisten Fällen kaum möglich.

1. Nachdem Vauquelin[1]) auf Grund seiner Untersuchungen über das von ihm entdeckte Chrom angegeben hatte, daß in der Chromsäure ungefähr 40 Proz. Sauerstoff enthalten seien, führte im Jahre 1818 Berzelius[2]) die erste Atomgewichtsbestimmung des Chroms aus, indem er Bleinitrat durch Fällung mit Kaliumchromat in Bleichromat verwandelte und dieses dann wieder in Bleioxyd überführte. Es ergaben 10 Teile Bleinitrat bei der Fällung 9,8772 Teile Bleichromat und diese wiederum 6,73 Teile Bleioxyd. Mit dem Atomgewicht Pb = 207,2 folgt daraus **Cr = 56.**

Das Verfahren besitzt aber eine erhebliche Fehlerquelle, da bei der Fällung des Bleichromates infolge Adsorption merkliche Mengen Kaliumsalze mitgerissen und festgehalten werden.

Derselbe Einwand läßt sich auch gegen den zweiten Versuch von Berzelius[2, 4]) machen, bei dem Bariumchromat durch Behandeln mit Schwefelsäure in Bariumsulfat übergeführt wurde. Das $BaCrO_4$ war durch Fällung von K_2CrO_4 mit $BaCl_2$ erhalten worden und daher auch K-haltig. Es lieferten 10 Teile $BaCrO_4$ 9,1233 Teile $BaSO_4$, woraus sich mit Ba = 137,43 und S = 32,069 ergibt **Cr = 54.**

Infolge des adsorbierten Kaliumsalzes ist der Wert viel zu hoch ausgefallen, und Berzelius sah selbst ein, daß seine Versuche nicht genügend genau waren.

2. Aber trotzdem erfolgte eine neue Untersuchung erst im Jahre 1844. In einer sehr interessanten Untersuchung über die Chromosalze und über die unvollständige Fällbarkeit des Chlors aus den verschiedenen Chromichloriden versuchte Péligot[5]) auch das Atomgewicht des Cr zu bestimmen. Er analysierte Chromoacetat, das er in einer CO_2-Atmosphäre dargestellt und im Vakuum getrocknet hatte. Irgendein Beweis dafür, daß das leicht oxydierbare Chromosalz $Cr(CH_3COO)_2$ kein Chromisalz enthalten hat, wird nicht erbracht. Ferner ist die Vakuumtrocknung unzureichend, wie denn Th. W. Richards gezeigt hat, daß das anhaftende Wasser erst durch Umschmelzen der Stoffe bei hohen Temperaturen beseitigt werden kann. Die angeführten Analysen stimmen daher auch unter sich wenig gut überein und lassen die erforderliche Genauigkeit vermissen. Nach der von Péligot selbst als der am besten gelungen angenommenen Analyse enthielt das Chromoacetat 25,2 Proz. C, 4,3 Proz. H und ergab 40,2 Proz. Cr_2O_3. Die Abweichungen der anderen Bestimmungen gehen bis zu 1,4 Proz., so daß diese Zahlen nicht weiter berücksichtigt zu werden brauchen.

Ebenso unsicher ist Péligots Analyse des Chromochlorids, für das er den Beweis der Reinheit ebenfalls schuldig geblieben ist, obwohl er bei einem so überaus leicht oxydierbaren Stoffe unbedingt notwendig gewesen wäre. Die Chromoverbindungen sind wegen ihrer großen Neigung, in Chromiverbindungen überzugehen, für Atomgewichtsbestimmungen kaum in genügend reinem Zustande zu erhalten, und es ist höchst wahrscheinlich, daß Péligots $CrCl_2$ durch $CrCl_3$ und Cr_2O_3 verunreinigt gewesen ist. Auch sein Verfahren der Chlorfällung durch Silbernitrat in Gegenwart von Chromsalz ist wegen der Löslichkeit des AgCl in Chromsalzlösungen nicht einwandfrei, wie die nächsten Untersuchungen ausführlich lehren.

Immerhin ergab sich aus den Versuchen Péligots der wichtige Hinweis, daß der von Berzelius 1818 gefundene Wert für das Atomgewicht des Chroms wohl zu hoch sein könne, so daß eine Neubestimmung notwendig war*).

3. Berzelius veranlaßte daher seinen Mitarbeiter Berlin[6]) im Jahre 1846, das Silberchromat zu analysieren. Ein Versuch, Ag_2CrO_4 durch Wasserstoff zu Ag und Cr_2O_3 zu reduzieren, ließ diesen Weg als ungeeignet erkennen. Deshalb wurde das Silberchromat mit Salzsäure und Alkohol behandelt, wodurch sich AgCl abschied, während das gelöste $CrCl_3$ im Filtrate noch besonders als Cr_2O_3 bestimmt werden konnte. Indessen sind schon in die Reinheit des Ausgangsstoffes Zweifel zu setzen, da die Farbe des Silberniederschlages von den Versuchsbedingungen abhängt und das vom Silberchromat adsorbierte Kaliumsalz durch einfaches Auswaschen nicht zu beseitigen ist. Aber der gewichtigste Einwand ist die erhebliche Löslichkeit des Chlorsilbers in der Chromchloridlösung. Diesen bedenklichen Fehler haben später Siewert[11]) und Meineke[18]) dadurch nachgewiesen, daß sie das gelöste AgCl aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff oder durch einfaches Verdünnen

*) Berzelius gibt in seinem Lehrbuch in dem im Jahre 1844 erschienenen 2. Bande der 5. Auflage (deutsche Ausgabe) auf S. 313 noch Cr = 351,815 (O = 100) an, entsprechend 56,3 (O = 16), dagegen in der Atomgewichtstabelle des 3., im Jahre 1845 erschienenen Bandes auf S. 1238 schon Cr = 328,87 (O = 100), was für O = 16 Cr = 52,6 entspricht.

ausfällten. Auch Baxter[26]) hat diese Fehlerquelle bei seinen abschließenden Untersuchungen berücksichtigt. Auch die Bestimmung des Chroms als Cr_2O_3 ist nicht ohne Bedenken, da diese Verbindung in Gegenwart von geringen Mengen Alkali beim Erhitzen an der Luft in Chromat übergeht. Ferner ist es nicht unwahrscheinlich, daß selbst das reinste Chromioxyd sich beim Glühen an der Luft spurenweise in Chromichromat verwandelt.

Diese Fehlerquellen lassen aber das Atomgewicht des Cr zu hoch ausfallen. In drei Versuchen wurde das Silberchromat mit überschüssigem Kaliumchromat ausgefällt. Es ergaben dann

		$2\,AgCl : Ag_2CrO_4$
4,668 g Ag_2CrO_4	4,027 g AgCl	0,86268
3,4568 „ „	2,983 „ „	0,86294
2,506 „ „	2,1603 „ „	0,86204
	Mittel	0,86255.

Daraus berechnet sich mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 **Cr = 52,6.**

Dieselben Mengen ergaben bei der Bestimmung des Chroms als Chromioxyd:

		$Cr_2O_3 : 2\,Ag_2CrO_4$
4,668 g Ag_2CrO_4	1,0754 g Cr_2O_3	0,23038
3,4568 „ „	0,796 „ „	0,23027
2,506 „ „	0,577 „ „	0,23025
	Mittel	0,23030.

Daraus ergibt sich **Cr = 52,5.**

Von einer anderen Silberchromatprobe, bei deren Fällung Silbernitrat im Überschuß vorhanden war, ergaben

2,153 g Ag_2CrO_4 1,8555 g AgCl und 0,4945 g Cr_2O_3,
woraus folgt $2AgCl : Ag_2CrO_4 = 0{,}86182$, **Cr = 52,9,**
und $Cr_2O_3 : 2Ag_2CrO_4 = 0{,}22968$, **Cr = 52,3.**

Schließlich wurde auch noch Silberbichromat untersucht; es gaben

4,3335 g $Ag_2Cr_2O_7$ 2,8692 g AgCl und 1,530 g Cr_2O_3;
daraus folgt $2AgCl : Ag_2Cr_2O_7 = 0{,}66210$, **Cr = 52,6,**
und $Cr_2O_3 : Ag_2Cr_2O_7 = 0{,}35306$, **Cr = 52,3.**

Die Werte der verschiedenen Beobachtungsreihen weichen stark voneinander ab und sind infolge der erwähnten Versuchsfehler etwas zu hoch ausgefallen.

Berlin hat dann noch einen Versuch mit Bleichromat angestellt, das er durch Fällung verdünnter Lösungen von Bleinitrat und Kaliumchromat erhalten hatte. 10,0365 g $Pb(NO_3)_2$ lieferten ihm 9,7915 g $PbCrO_4$, und 7,899 g $Pb(NO_3)_2$ 7,709 g $PbCrO_4$. Mit Pb = 207,2 ergibt der erste Versuch **Cr = 51,9,** der zweite **Cr = 52,1.**

Berlin führt das niedrige Ergebnis auf eine geringe Löslichkeit des Bleichromats in Wasser zurück, während es in Wirklichkeit wohl der größeren Reinheit der Substanz zugeschrieben werden muß, die beim Fällen aus den verdünnten Lösungen weniger Salze adsorbierte. Gerade dieser niedrigere Wert hätte mehr Zutrauen als die anderen verdient.

4. Einen geringeren Grad von Sorgfalt als die Bestimmungen Berlins weisen die Versuche von Moberg[7]) auf, der Chromisulfat und Ammoniumchromalaun durch Glühen in Chromoxyd zu verwandeln suchte. Aber bereits die stark voneinander abweichenden Werte der einzelnen Versuchsreihen

weisen darauf hin, daß diese Untersuchung trotz der Einfachheit des Verfahrens erhebliche Fehler enthalten muß und daß sie gegenüber den vorhergehenden keinen Fortschritt darstellt. Moberg trocknete sein Chromsulfat durch Erhitzen auf 150° bis 180°. Durch starkes Glühen mit Wiederholung unter Zusatz von Ammoniumcarbonat sollte dann die gesamte Schwefelsäure ausgetrieben und der Rückstand in reines Cr_2O_3 verwandelt werden. Nach den Untersuchungen von Bailey[14]) liegt bei dem Sulfatverfahren ein sehr großer Fehler in der Schwierigkeit, ein normales Sulfat als Ausgangsmaterial zu gewinnen. Die Gewichtskonstanz, die beim Trocknen des Sulfates bei einer bestimmten Temperatur eintritt, deutet nur auf einen Gleichgewichtszustand zwischen mehreren entgegengesetzten Faktoren hin, berechtigt aber in keiner Weise zu der Annahme, daß nun ein reines, normales Sulfat vorliegt. Es ist äußerst schwierig, einen Überschuß von anhaftender Schwefelsäure zu vertreiben, ohne befürchten zu müssen, daß bereits eine Zersetzung des Sulfates eintritt. Diese Bedenken erhebt Bailey mit Recht auch gegen die weiter unten zu besprechende Untersuchung Baubignys[13]), der ebenfalls vom Chromsulfat ausging. Moberg erhielt aus

		$Cr_2(SO_4)_3 : Cr_2O_3$
0,542 g $Cr_2(SO_4)_3$	0,212 g Cr_2O_3	2,5566
1,337 „ „	0,523 „ „	2,5564
0,5287 „ „	0,207 „ „	2,5541
	Mittel	2,5557.

Mit S = 32,069 ergibt sich daraus **Cr = 53,2.**

Die erwähnte Art des Trocknens bei gelinder Hitze scheint Moberg selbst nicht zufriedengestellt zu haben, und er hat wohl das Gefühl gehabt, daß auf diese Weise die anhaftende Schwefelsäure und Feuchtigkeit nicht beseitigt werden kann. Deshalb hat er bei zwei anderen Versuchen das Chromsulfat bei sehr schwacher Glühhitze getrocknet. Es ergaben

		$Cr_2(SO_4)_3 : Cr_2O_3$
1,033 g $Cr_2(SO_4)_3$	0,406 g Cr_2O_3	2,5443
0,868 „ „	0,341 „ „	2,5454
	Mittel	2,5448.

Daraus ergibt sich dann **Cr = 53,7.**

Die auffallend hohen Werte finden sich auch bei den nächsten Versuchen Mobergs, die mit Ammoniumchromalaun ausgeführt wurden. Er gewann dieses Salz durch Behandeln von reinem Bleichromat mit Alkohol und Schwefelsäure und Neutralisation mit Ammoniak, oder durch Auflösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure und Zufügen von Ammoniak. Die Alaunkristalle wurden zerrieben, unter einer Glasglocke auf Fließpapier bei 18° getrocknet, im Platintiegel gewogen und geglüht, bis reines Cr_2O_3 zurückgeblieben war. Diese primitive Trocknung des Salzes ist natürlich zu beanstanden, wie es denn hier wohl kaum möglich sein wird, gerade die Grenze zwischen dem Fortgehen der letzten Teilchen anhaftenden Wassers und dem Beginn der Verwitterung zu treffen. Es fehlt ferner der Nachweis der Abwesenheit von Alkali im Alaun und im Chromoxyd. Alkali wird von dem ausgefällten Chromhydroxyd äußerst fest gehalten und wandert mit in das Cr_2O_3, wo es dann wieder andere Fehler im Gefolge hat. Denn beim Glühen von Cr_2O_3 auch nur mit Spuren von Alkali bildet sich etwas Chromat, eine Fehlerquelle, die sich schon bei den gewöhnlichen Chromanalysen

störend bemerkbar macht. Diese Fehler lassen dann aber das Atomgewicht des Chroms zu hoch erscheinen. Es ergaben in 10 Versuchen zusammen 10,2158 g Alaun 1,6519 g Cr_2O_3, woraus folgt Alaun : Cr_2O_3 im Mittel 6,1859 (6,1724 bis 6,1915). Daraus berechnet sich mit H = 1,008, N = 14,008 und S = 32,069 **Cr = 53,6.**

Welchen Einfluß übrigens die Art des Trocknens des Alauns auf das Ergebnis hat, zeigt ein Versuch, bei dem der Chromalaun auf reinem Fließpapier abgepreßt und bis zum Trocknen zerrieben wurde; hier ergab sich ein viel niedrigerer Wert.

5. Im Jahre 1850 hat Lefort[8]) noch einmal die Überführung des Bariumchromats in Bariumsulfat zur Bestimmung des Atomgewichtes des Chroms benutzt. Er stellte das reine Kaliumchromat durch Erhitzen von KNO_3 mit Cr_2O_3 her und fällte die filtrierte Lösung des Salzes mit Bariumnitrat. Das gefällte Bariumchromat wurde mit heißem Wasser ausgewaschen und mehrere Stunden auf 250° erhitzt, worauf es nochmals wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Ob das bei der Fällung des $BaCrO_4$ adsorbierte Alkali auf diese Weise quantitativ herausgewaschen wird, ist sehr unwahrscheinlich. In Übereinstimmung mit den Darlegungen über die Reinheit des $BaCrO_4$ und des $PbCrO_4$ bei den Untersuchungen von Berzelius muß also die erforderliche Freiheit des vorliegenden Chromats von Verunreinigungen bezweifelt werden. Hierzu kommt noch eine andere Fehlerquelle. Lefort löst sein $BaCrO_4$ in Salpetersäure und fällt dann mit Schwefelsäure. Aber das ausgefällte $BaSO_4$ ist nicht rein weiß und muß deshalb so lange mit siedendem Wasser gewaschen werden, bis es farblos geworden ist. Hierbei werden aber je nach der angewendeten Wassermenge merkliche Bariumsulfatmengen gelöst und gehen mit den Waschwässern fort. Denn die Löslichkeit des gefällten Bariumsulfats in Wasser beträgt nach Hulett[24]) bei 25° schon 2,29 mg im Liter, kann also hier nicht vernachlässigt werden. Daß in Leforts Bestimmungen eine erhebliche Quelle der Unsicherheit enthalten ist, zeigt auch ein Vergleich seiner Ergebnisse untereinander. Die Abweichungen betragen nicht weniger als 0,5 Proz. Es ergaben in 14 Versuchen zusammen 29,9740 g $BaCrO_4$ 26,5030 g $BaSO_4$, woraus $BaCrO_4 : BaSO_4$ = 1,0876 bis 1,0936, im Mittel 1,0901. Daraus berechnet sich mit Ba = 137,43 und S = 32,069 **Cr = 53,1.**

Gegenüber den besten modernen Werten sind Leforts Zahlen um rund eine Einheit zu hoch.

6. Auch gegen die Versuche von Wildenstein[9]) aus dem Jahre 1853 sind gewichtige Bedenken zu erheben. Er stellte durch Umkristallisieren und Glühen reines, wasserfreies Chlorbarium her, das er dann als Bariumchromat ällte und zur Wägung brachte. Nun gibt aber $BaCl_2$ beim Schmelzen an feuchter Luft HCl ab und reagiert dann alkalisch, so daß auch Wildensteins Bariumchlorid kaum vollständig rein gewesen sein kann. Das gefällte Bariumchromat wurde dann so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterließ. Abgesehen davon, daß das Chromat, worauf schon Berlin hinweist, durch Waschen nicht alkalifrei zu bekommen ist, tritt hierbei auch die Löslichkeit des $BaCrO_4$ störend auf. Die Zusammensetzung des Bariumchlorids und -chromats hängt also von den Versuchsbedingungen ab, und dementsprechend schwanken auch die Versuchsergebnisse bis zu 0,5 Proz.! Es ergaben 32 Versuche Werte des Verhältnisses $BaCrO_4 : BaCl_2$ zwischen 1,2211 und 1,2270, im Mittel 1,22418.

Daraus ergibt sich mit Ba = 137,43 und Cl = 35,457 **Cr = 53,6.**

Trotz der großen Zahl ausgeführter Analysen ist die Sicherheit des Endergebnisses nicht groß und der schließlich gefundene Wert ist nicht weniger als anderthalb Einheiten höher als der heute von uns angenommene.

7. Ein sehr elegantes und sinnreiches Verfahren, das auch zu erheblich niedrigeren Werten als die letzten Untersuchungen führte, hat 1855 Kessler[10]) angewendet. Er setzt das Chrom mit dem Chlor dadurch in Beziehung, daß er feststellt, wieviel $K_2Cr_2O_7$ einerseits und $KClO_3$ andererseits zur Oxydation derselben Menge Ferrochlorid oder arseniger Säure notwendig ist. Die beiden Salze waren wiederholt umkristallisiert, bis zum Schmelzen erhitzt und wurden über Schwefelsäure aufbewahrt. Bedenklich ist allerdings das Erhitzen des Chlorats bis zum Schmelzen, da hierbei schon Spuren von Sauerstoff fortgehen. Es wurden zwei Kolben mit abgewogenen Mengen Kaliumchlorat und -bichromat beschickt; dann wurden 100 ccm $FeCl_2$-Lösung und 30 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,12 hinzugegeben, erwärmt und nach dem Abkühlen mit einer Bichromatlösung zu Ende titriert, die im Kubikzentimeter 0,00615 g $K_2Cr_2O_7$ enthielt. Wir haben es also mit einer Verknüpfung von Maß- und Gewichtsanalyse zu tun. Es bedeutet a die abgewogene Menge des Bichromats, b die des Chlorats, v und v′ sind die Volumina Bichromatlösung, die zum Fertigtitrieren hinzugegeben werden mußten. Bei der Oxydation des Ferrochlorids ergaben sich folgende Zahlen;

a	v	b	v′	1,45 g $KClO_3$ entsprechen	$K_2Cr_2O_7 : KClO_3$
3,55	4,8	1,45	15,5	3,4842 g $K_2Cr_2O_7$	2,4029
3,5	13,2	1,45	14,7	3,4908 „ „	2,4074
3,5	12,4	1,45	15,0	3,4841 „ „	2,4028
3,5	12,5	1,45	15,3	3,4829 „ „	2,4020
3,3	12,6	1,45	14,7	3,4871 „ „	2,4047
3,5	12,8	1,45	15,2	3,4852 „ „	2,4036
				Mittel	2,4039.

Daraus berechnet sich mit K = 39,096 und Cl = 35,457 **Cr = 52,2.**

In einer späteren Versuchsreihe nimmt Kessler dann an Stelle von Ferrochlorid arsenige Säure. Es ergab sich $KClO_3 : K_2Cr_2O_7$ im Mittel zu 2,4067, ein Wert, der mit dem bei Ferrochlorid erhaltenen auf ein Zehntel Prozent übereinstimmt, aber nicht sehr zuverlässig ist, da die einzelnen Reihen Schwankungen bis zu 0,5 Proz. aufweisen. Es folgt **Cr = 52,4.**

Kesslers Zahlen weisen mit Sicherheit darauf hin, daß das Atomgewicht des Chroms tiefer liegt, als Berzelius, Lefort und Wildenstein gefunden hatten.

8. Im Jahre 1861 hat Siewert[11]) ein im allgemeinen einwandfreies Verfahren anzuwenden versucht, indem er violettes Chromichlorid durch Schmelzen mit reinem Natriumcarbonat zerlegte und dann das Chlor als Chlorsilber bestimmte. Der Gehalt an Chrom wurde nicht festgelegt, da das Chromoxyd nicht alkalifrei zu bekommen war. Man kann gegen das Verfahren den Einwand erheben, daß das Chromchlorid etwas Oxyd enthalten kann, und tatsächlich hat Meineke[18]) später auch in derartigem Chromichlorid bis zu 0,3 Proz. Cr_2O_3 nachgewiesen. Abgesehen hiervon, sowie von der nicht berücksichtigten Löslichkeit des Chlorsilbers und der fehlenden Gewichtskorrektion sind die Bestimmungen recht gut durchgeführt und weisen mit Ausnahme der ersten eine vortreffliche Übereinstimmung auf. Die erste Bestimmung fällt aus der Reihe heraus und ist daher bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt worden. Es ergaben

		$CrCl_3 : 3\ AgCl$
[0,2367 g $CrCl_3$	0,6396 g AgCl	0,37008]
0,2946 „ „	0,7994 „ „	0,36853
0,2593 „ „	0,7039 „ „	0,36883
0,4935 „ „	1,3395 „ „	0,36843
0,5850 „ „	1,5884 „ „	0,36820
0,6511 „ „	1,76681 „ „	0,36852
0,5503 „ „	1,49391 „ „	0,36837
		Mittel 0,36840 ± 0,00016.

Daraus berechnet sich mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 **Cr = 52,05.**

Siewert hat dann noch 1,8756 g Silberbichromat in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt. Auf diese Weise wollte er die Löslichkeit des AgCl im $CrCl_3$ vermeiden. Er erhielt 1,24451 g AgCl und außerdem 0,6604 g Cr_2O_3. Aus der Beziehung $Ag_2Cr_2O_7 : AgCl$ berechnet sich **Cr = 52,1,**
aus der Beziehung $Ag_2Cr_2O_7 : Cr_2O_3$ **Cr = 52,0.**

Da hier nur eine einzige Bestimmung vorliegt, verdienen diese Werte weniger Zutrauen als die erste Reihe von Siewert, die wir als die zuverlässigste von sämtlichen bisher angeführten betrachten müssen.

9. Im Jahre 1884 hat Baubigny[13]) wieder auf das Chromsulfat und den Chromalaun zurückgegriffen. Seine Methode leidet an denselben Mängeln, welche auch Mobergs Verfahren (siehe unter 4) an sich trägt. Abgesehen davon, daß sein Sulfat, welches er zum Teil aus Kaliumchromat gewonnen hatte, sicherlich alkalihaltig gewesen ist, ist auch das Erhitzen des Sulfates bis zur Gewichtskonstanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels kein Kriterium für vollständige Reinheit und normale Zusammensetzung, wie Bailey[14]) nachgewiesen hat. Die Anzahl der Versuche Baubignys ist auch zu gering, als daß seinen Bestimmungen größerer Wert beigelegt werden könnte.

Es ergaben 1,9099 g $Cr_2(SO_4)_3$, aus K_2CrO_4 gewonnen und bei gewöhnlichem Druck getrocknet, 0,7715 g Cr_2O_3. Bei einem zweiten Versuche lieferten 3,958 g Sulfat, die im Vakuum getrocknet waren, 1,535 g Chromoxyd. Schließlich ergaben 2,6052 g Sulfat aus Chlorchromsäure, bei gewöhnlichem Druck getrocknet, 1,01115 g Cr_2O_3.

Mit S = 32,069 berechnet sich im ersten Falle **Cr = 52,0,**
im zweiten Falle **Cr = 52,1,**
im dritten Falle **Cr = 52,2.**

Baubigny gibt selbst zu, daß im letzten Falle noch Spuren von Schwefelsäure im Chromoxyd vorhanden gewesen sind. Die Zuverlässigkeit der Werte ist also nicht sehr groß.

10. Im Jahre 1889 ging Rawson[17]) vom Ammoniumbichromat aus, das er durch Umkristallisieren reinigte, 36 Stunden bei 100° trocknete und 14 Tage im Exsikkator aufbewahrte. Durch diese primitive Trocknungsweise wird das okkludierte Wasser natürlich nicht vollständig entfernt. Er versuchte zuerst, den Stickstoff zu messen, der beim Erhitzen des Salzes abgespalten wird, fand aber infolge Stickoxydbildung bis zu 3 Proz. Stickstoff zu wenig. Dann reduzierte er das Bichromat mit reinstem Wasser, Alkohol und Salzsäure in einer Platinschale, erhitzte das durch Ammoniak ausgefällte Chromhydroxyd nach dem Eindampfen fünf Stunden auf 140° und eine Stunde auf Rotglut. Er weist nach, daß sich beim Erhitzen von Cr_2O_3 mit Salmiak kein $CrCl_3$ bildet. Die Methode hat den großen Vorzug, daß sämtliche Operationen in einem Gefäß vorgenommen werden, daß ein Ausfällen, Verluste durch Lös-

lichkeit usw. nicht eintreten können. Rawson ist ferner der erste, der die Gewichte auf den luftleeren Raum bezieht, was seine sämtlichen Vorgänger unterlassen hatten. Die Korrektion für 1 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ setzt er gleich 0,000446, die für Cr_2O_3 gleich 0,0001. Es ergaben

		$(NH_4)_2Cr_2O_7 : Cr_2O_3$
1,01275 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$	0,61134 g Cr_2O_3	1,6566
1,08181 „ „	0,65266 „ „	1,6575
1,29430 „ „	0,78090 „ „	1,6574
1,13966 „ „	0,68799 „ „	1,6565
0,98778 „ „	0,59595 „ „	1,6537
[1,11319 „ „	0,68987 „ „	1,6137]
		Mittel 1,6563.

Läßt man den letzten Wert, der aus der Reihe herausfällt, beiseite, so bleibt die Übereinstimmung immer noch mangelhaft; die größten Abweichungen betragen noch 0,23 Proz. Mit dem angegebenen Mittelwerte berechnet sich für H = 1,008 und N = 14,008 **Cr = 52,2.**

Trotz der Einfachheit des Verfahrens kann die Zuverlässigkeit des Ergebnisses nicht hoch angeschlagen werden.

11. Eine große Zahlenreihe hat 1890 Meineke[18]) in einer umfangreichen Arbeit gebracht, in der verschiedene Verfahren angewendet werden. Er analysiert Silberchromat, Tetramminsilberchromat, Kalium- und Ammoniumbichromat.

a) Eine abgewogene Menge Ammoniumbichromat wurde mit Mercuronitrat gefällt und der oberflächlich ausgewaschene Niederschlag durch Glühen in Cr_2O_3 verwandelt. Das Mercuronitrat hinterließ beim Glühen zwar keinen Rückstand, schien aber etwas Nitrit zu enthalten, unter dessen Einfluß kleine Mengen Chromsäure reduziert wurden und als Chromisalz in Lösung gingen. Diese 1 bis 2,5 mg betragenden Mengen wurden nach Abdampfen des Filtrates vom Quecksilberchromat in einer Platinschale durch Ammoniak gefällt und mit dem Hauptniederschlage zusammengewogen. Das Ammoniumbichromat wurde ebenso wie das Kaliumsalz in sorgfältiger Arbeit durch vielfältiges Umkristallisieren gereinigt. Das Kriterium der Reinheit erblickt Meineke darin, daß die beiden letzten Kristallisationen bei der Untersuchung übereinstimmende Werte ergaben. Auffallend ist indessen, daß die letzten Kristallisationen nicht mehr die schöne rote Farbe der ersten aufwiesen, sondern bräunlich gefärbt waren. Es ergaben

		$(NH_4)_2Cr_2O_7 : Cr_2O_3$
2,0416 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$	1,2316 g Cr_2O_3	1,6577
2,1618 „ „	1,3040 „ „	1,6578
2,0823 „ „	1,2562*) „ „	1,6576
2,1913 „ „	1,3221**) „ „	1,6575
2,0970 „ „	1,2656 „ „	1,6570
		Mittel 1,6575 ± 0,0002.

*) Der in der Originalmitteilung angegebene Wert 1,2562 g Cr_2O_3 kann nicht richtig sein, da er geringer ist als die wirklich gewogene Menge 1,2568. Entweder sind beide Zahlen vertauscht, so daß das korrigierte Gewicht 1,2568 wäre mit dem Verhältnis 1,6571, oder aber es muß infolge eines übersehenen Druckfehlers statt 6 eine 7 stehen, dann wäre das korrigierte Gewicht 1,2572 und das Verhältnis 1,6563. Eine Entscheidung ist nicht zu treffen.

**) Auch hier liegt zweifellos ein Versehen vor, da die abgewogene Menge 1,3217 g beträgt, woraus sich das korrigierte Gewicht 1,3221, wie oben berechnet, während das Original den Wert 1,2656 bringt.

Die Übereinstimmung ist befriedigend und beträgt in dem oben angenommenen günstigsten Falle*) 0,05 Proz., im ungünstigsten Falle*) mit dem Verhältnis 1,6563 immer noch 0,1 Proz. Aus dem oben angenommenen Mittelwerte berechnet sich mit H = 1,008 und N = 14,008 **Cr = 52,10.**

b) Bei einer zweiten Bestimmungsreihe geht Meineke vom Silberchromat aus, weil sich dieses nach Krüss[16]) durch Auskochen mit reinem Wasser von dem etwa beigemengten Silberbichromat quantitativ befreien läßt. Allerdings ist das Ag_2CrO_4 in Wasser nicht ganz unlöslich. Silberchromat, aus $AgNO_3$ und K_2CrO_4 gewonnen, wurde getrocknet, in heißem Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,94 gelöst, filtriert und auskristallisiert, wodurch schöne gelbe Kristalle von der Zusammensetzung $[Ag_2(NH_3)_4]CrO_4$ erhalten wurden, die nochmals umkristallisiert und sorgfältig getrocknet wurden. Absolute Trockenheit und vollständige Abwesenheit von anhaftendem Ammoniak hält Meineke nicht für notwendig, da er Ag, Cr und O nebeneinander bestimmt. Jedoch strebte er völlige Gleichförmigkeit des Kristallpulvers an. Aus dem Tetramminsalz erhielt er das reine Silberchromat durch Erhitzen der wäßrigen Lösung in einer Platinschale und Verdampfen zur Trockne. Die grünen Kristallschuppen wurden noch mit Wasser ausgekocht und dann bei 120° getrocknet. Vollständige Befreiung von Wasser ist allerdings durch so gelinde Hitze nach Th. W. Richards nicht entfernt zu erreichen.

Das Silberchromat wurde mit Alkohol und Salzsäure reduziert und das AgCl abfiltriert. Allerdings läßt sich das Chlorsilber nur sehr schwer vollständig auswaschen. Da in der abfiltrierten $CrCl_3$-Lösung etwas AgCl gelöst blieb, wurde es als Ag_2S abgeschieden, abfiltriert und in Sulfat übergeführt, das dann dem Chlorsilber zugerechnet wurde. Das Chrom wurde durch NH_3 gefällt, das Oxyd über dem Gebläse wasserfrei geglüht, zur Entfernung des adsorbierten Alkalis mit HNO_3 befeuchtet, mit Alkohol und Salzsäure behandelt und nochmals mit NH_3 gefällt. Sämtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet, indem die Dichte des $Ag_2CrO_4 = 5{,}53$, des $[Ag_2(NH_3)_4]CrO_4 = 2{,}71$, des $AgCl = 5{,}45$, des $Cr_2O_3 = 5{,}21$ und des $J = 4{,}95$ gesetzt wurde. Es ergaben

			4 AgCl : Cr_2O_3
2,7826 g Ag_2CrO_4	2,4047 g AgCl	und 0,6384 g Cr_2O_3	3,7668
3,2627 „ „	2,8199 „ „	0,7480 „ „	3,7699
3,6362 „ „	3,1416 „ „	0,8338 „ „	3,7678
4,6781 „ „	4,0414 „ „	1,0726 „ „	3,7678
3,2325 „ „	2,7930 „ „	0,7411 „ „	3,7687
3,9137 „ „	3,3805 „ „	0,8976 „ „	3,7663
[4,1518 „ $[Ag_2(NH_3)_4]CrO_4$	2,9724 „ „	0,7904 „ „	3,7606]
4,2601 „ „	3,0592 „ „	0,8125 „ „	3,7653
5,9348 „ „	4,2654 „ „	1,1317 „ „	3,7690
		Mittel	3,7677 ± 0,0010

Da bei dem Ausgangsstoff die Trockenheit und völlige Freiheit von anhaftendem Ammoniak nicht verbürgt ist, kann zur Auswertung des Atomgewichtes nur das Verhältnis $AgCl : Cr_2O_3$ benutzt werden**). Mit Ag = 107,880

*) Siehe erste Fußnote auf S. 13.

**) Bei der kritischen Besprechung der Untersuchungen Meinekes bezieht Clarke in seiner „Recalculation of the Atomic Weights", 3. Aufl. S. 348 u. f., das reine Chlorsilber auf den unreinen oder zum mindesten zweifelhaften Ausgangsstoff Ag_2CrO_4, obwohl Meineke selbst auf die Unzulässigkeit dieses Verfahrens hingewiesen hatte. Dieselbe fehlerhafte Be-

und Cl = 35,457 ergibt sich unter Beiseitelassung des eingeklammerten Wertes, der nach Meineke nicht zuverlässig ist, **Cr = 52,08.**

c) Der Oxydationswert des Silberchromats oder des Tetramminsilberchromats wurde nach Zulkowsky jodometrisch mit KJ oder mit $KJ + KHJ_2O_6$ bestimmt; um den Farbenumschlag besser erkennen zu können, wurde unter Zusatz einer geringen Menge Phosphorsäure titriert. Das Chromat wurde in Ammoniak gelöst und mit KJ gefällt. Das vom AgJ befreite Filtrat wurde dann mit 5 bis 6 g KJ, mit etwas Phosphorsäure und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit einer Thiosulfatlösung zurücktitriert, die gegen reines Jod eingestellt worden war. Es entsprach bei den folgenden vier Versuchen 1 ccm Thiosulfatlösung 9,734 mg Jod, bei den nächsten sechs Versuchen 9,716 mg Jod.

Es verbrauchten

			$Ag_2CrO_4 : J$
0,43838 g	Ag_2CrO_4	51,624 ccm Thiosulfatlösung	1,1462
0,90258 „	„	106,258 „ „	1,1459
0,89858 „	„	105,794 „ „	1,1460
0,89868 „	„	105,889 „ „	1,1469
		Mittel	1,1462 ± 0,0003.

Aus diesem Verhältnis läßt sich aber das Atomgewicht des Chroms nicht unmittelbar bestimmen, da das verwendete Silberchromat durch Feuchtigkeit und Spuren von Ammoniak verunreinigt ist. Man muß die Jodmenge vielmehr auf die in diesem Ausgangsstoff enthaltene Menge Chromsäure beziehen, die sich aus dem Verhältnis $Ag_2CrO_4 : Cr_2O_3$ der unter b) wiedergegebenen Bestimmungen ergibt. Auf dieselbe Menge Ausgangsstoff bezogen, entsprechen sich dann 0,22932 g Cr_2O_3 und 1,1462 g J. Hieraus ergibt sich dann mit J = 126,926 **Cr = 52,06.**

d) Bei den Titrationen des Tetramminsalzes sind die Abweichungen bedeutend größer und gehen bis zu 0,65 Proz. Es verbrauchten

			$[Ag_2(NH_3)_4]CrO_4 : J$
0,54356 g	$[Ag_2(NH_3)_4]CrO_4$	53,297 ccm Thiosulfatlösung	0,9463
0,54856 „	„	53,567 „ „	0,9428
0,54926 „	„	53,851 „ „	0,9526
0,54906 „	„	53,907 „ „	0,9539
0,54466 „	„	53,427 „ „	0,9509
0,54536 „	„	53,408 „ „	0,9515
		Mittel	0,9507 ± 0,0036.

Auf dieselbe Menge Tetramminsalz bezogen, entsprechen sich 0,9507 Teile Jod und 0,19060 Teile Cr_2O_3. Daraus ergibt sich dann **Cr = 52,2.**

Diesem letzten Werte kann kein hohes Maß von Zuverlässigkeit zugesprochen werden, wie auch der große wahrscheinliche Fehler zeigt.

e) Meineke analysierte dann die Bichromate des Kaliums und des Ammoniums durch Titration gegen Kaliumbijodat und Jodkalium, dessen Wirksamkeit er in besonderen Versuchen genau feststellte. Es entsprachen

---

ziehung stellt er dann auch zwischen Cr_2O_3 und dem unreinen Ag_2CrO_4 auf. Aus demselben Grunde darf auch das Jod nachher nicht mit dem Tetramminsalz in Beziehung gebracht werden, wie es Clarke ohne Bedenken tut. Es muß vielmehr in der Weise verfahren werden, wie sie von Meineke angegeben und hier durchgeführt ist. Dann gewinnen aber Meinekes Werte ein ganz anderes und besser übereinstimmendes Aussehen.

			$K_2Cr_2O_7 : KHJ_2O_6$
0,25090 g	$K_2Cr_2O_7$	0,16609 g KHJ_2O_6	1,5106
0,25095 „	„	0,16613 „ „	1,5105
0,25078 „	„	0,16601 „ „	1,5105
0,24979 „	„	0,16541 „ „	1,5101
0,24987 „	„	0,16540 „ „	1,5072
0,24966 „	„	0,16543 „ „	1,5091
0,25015 „	„	0,16559 „ „	1,5106
0,25012 „	„	0,16559 „ „	1,5101
0,24977 „	„	0,16546 „ „	1,5095
0,25034 „	„	0,16572 „ „	1,5106
0,25025 „	„	0,16567 „ „	1,5105
0,25015 „	„	0,16568 „ „	1,5092
		Mittel	1,5099 ± 0,0007.

Die größten Abweichungen betragen 0,2 Proz., so daß die Übereinstimmung dieser Reihe etwas zu wünschen übrig läßt. Mit H = 1,008, K = 39,096 und J = 126,926 ergibt sich **Cr = 52,10.**

f) Die entsprechenden Bestimmungen beim Ammoniumbichromat ergaben folgende Werte

			$(NH_4)_2Cr_2O_7 : KHJ_2O_6$
0,21457 g	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	0,16584 g KHJ_2O_6	1,2939
0,21465 „	„	0,16588 „ „	1,2940
0,21464 „	„	0,16584 „ „	1,2943
0,21416 „	„	0,16543 „ „	1 2946
0,21447 „	„	0,16564 „ „	1,2948
0,21427 „	„	0,16559 „ „	1,2940
0,22196 „	„	0,17152 „ „	1,2941
0,22194 „	„	0,17151 „ „	1,2941
0,22180 „	„	0,17139 „ „	1,2942
		Mittel	1,2942 ± 0,0002.

Die Übereinstimmung ist hier erheblich besser als in der vorhergehenden Bestimmungsreihe. Die Abweichungen erreichen im ungünstigsten Falle 0,08 Proz. Mit N = 14,008 und denselben sonstigen fundamentalen Atomgewichten wie vorher wird **Cr = 52,13.**

Betrachtet man die gesamte Untersuchung Meinekes, so muß man den unter d) gefundenen Wert wohl beiseite lassen. Die übrigen aber lassen das Atomgewicht des Chroms bis auf die erste Stelle nach dem Komma sicher erscheinen; allerdings kommt die folgende Untersuchung zu einem noch etwas niedrigeren Werte.

12. In besonders sorgfältiger Weise hat dann schließlich Gr. P. Baxter mit seinen Mitarbeitern die Fehlerquellen berücksichtigt, die durch unvollständige Trocknung, durch Löslichkeit der Niederschläge, durch Okklusion und Inklusion bei den Fällungen aus zu konzentrierten Lösungen usw. auftreten. Da sie zu der Erkenntnis kommen, daß sich Chrom als solches analytisch kaum befriedigend bestimmen läßt, da ferner die vom Ausgangsstoff eingeschlossene Feuchtigkeit durch Umschmelzen genau bestimmt werden muß, und da sich die Bestimmung auf ein gut geeignetes Element beziehen muß, so wählen Baxter, Mueller und Hines[26]) das Silberchromat zur Analyse und bestimmen hierin nur das Silber als Chlorsilber oder Bromsilber

nach den bewährten Methoden der Harvard-Universität. Das Chromchlorid lehnen sie ab, weil sich Cl hierin nur unvollständig ausfällen läßt. Die Stoffe wurden in sorgfältigster Weise gereinigt. Nach Krüss[16]) und Sherrill[25]) können Lösungen der löslichen Chromate ohne Bedenken zur Ag_2CrO_4-Fällung benutzt werden, ohne daß sich etwa $Ag_2Cr_2O_7$ dem Niederschlage beimischt. Es wurden vier Silberchromatproben verschiedener Darstellung auf 220° erhitzt und sodann deren Feuchtigkeitsgehalt gesondert dadurch bestimmt, daß bis zum Schmelzen erhitzt und die Feuchtigkeit aufgefangen und gewogen wurde. Hiernach mußten von jedem scheinbaren Gramm des zur weiteren Analyse benutzten Ag_2CrO_4 0,000144 g abgezogen werden. Das Silberchromat wurde nun in Salpetersäure gelöst, mit SO_2 oder Hydrazin reduziert und das Silber dann mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gefällt. Das von Meineke[18]) angewendete Verfahren der Bestimmung des durch das Chromchlorid, bzw. -bromid gelösten Silberhalogenids wurde verwertet und das AgCl bzw. AgBr nephelometrisch bestimmt. Das spezifische Gewicht des Ag_2CrO_4 wurde zu 5,625 bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°, gefunden, das des Chlorsilbers zu 5,56 und das des Bromsilbers zu 6,473, so daß folgende Vakuumkorrektionen für 1 g Substanz entsprechend angebracht wurden: + 0,000069, + 0,000071 und + 0,000041. Es ergaben

		$2\,AgCl : Ag_2CrO_4$
10,30985 g Ag_2CrO_4	8,90908 g AgCl	0,864132
8,26920 „ „	7,14492 „ „	0,864040
6,56679 „ „	5,67444 „ „	0,864111
	Mittel	0,864094

mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,000036. Mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 berechnet sich daraus **Cr = 52,005.**

Bei der Fällung mit Bromwasserstoff ergaben

		$2\,AgBr : Ag_2CrO_4$
2,63788 g Ag_2CrO_4	2,98621 g AgBr	1,13205
2,82753 „ „	3,20084 „ „	1,13203
2,33454 „ „	2,64268 „ „	1,13199
1,77910 „ „	2,01304 „ „	1,13204
2,33198 „ „	2,63994 „ „	1,13206
3,10402 „ „	3,51390 „ „	1,13205
2,92751 „ „	3,31427 „ „	1,13211
4,21999 „ „	4,77762 „ „	1,13214
5,24815 „ „	5,94104 „ „	1,13203
6,24014 „ „	7,06484 „ „	1,13216
7,92313 „ „	8,96982 „ „	1,13211
	Mittel	1,13207

mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,00003. Hieraus berechnet sich mit Ag = 107,880 und Br = 79,916 **Cr = 52,012.**

Die Übereinstimmung innerhalb der beiden Versuchsreihen sowohl wie der beiden Reihen miteinander ist recht gut, so daß den beiden Atomgewichtswerten ein großes Maß von Zuverlässigkeit zukommt. Eine genauere Betrachtung der Werte im Original zeigt indessen, daß die vier verwendeten Proben nicht ganz identisch gewesen sind. Das Verhältnis $2\,AgBr : Ag_2CrO_4$ ist bei Probe I 1,13205, bei II 1,13204, bei III 1,13208 und bei IV 1,13214. Ferner ist das Verhältnis $2\,AgCl : Ag_2CrO_4$ bei II gleich 0,86409 und bei IV 0,86411. Die Benutzung des Silberchromats als Ausgangsstoff hat einen Nachteil insofern, als ein Fehler in der Bestimmung des Verhältnisses sich im

Atomgewichte des Chroms erheblich vergrößert. Aus diesem Grunde sowohl, wie auch zur Bestätigung des hier gefundenen Wertes wurde noch eine andere Bestimmung vorgenommen.

13. Baxter und Jesse jr.[27]) analysierten das Silberbichromat, das sie mit $AgNO_3$ aus $K_2Cr_2O_7$- oder CrO_3-Lösungen, die an Salpetersäure 3-n waren, ausfällten und aus 3-n Salpetersäure mehrfach umkristallisierten. Nach den Untersuchungen von Sherrill[25]) ist Ag_2CrO_4 in diesen Lösungen nicht beständig und wird in Bichromat umgewandelt.

Es wurden drei verschiedene Proben dargestellt, die bei 200° getrocknet und dann auf ihren Gehalt an adsorbiertem Wasser und Salpetersäure dadurch untersucht wurden, daß sie bis zum Schmelzen erhitzt und die entweichenden Gase in KOH und P_2O_5 aufgefangen wurden. Bei den Proben I und II mußte hiernach ein Abzug von 0,000186 g, bei III von 0,000167 g für 1 g $Ag_2Cr_2O_7$ angebracht werden. Das spezifische Gewicht des Silberbichromats wurde zu $d_{4°}^{25°} = 4{,}770$ bestimmt, so daß seine Vakuumkorrektion gleich + 0,000107 zu setzen ist. Es ergaben

			2 AgBr : $Ag_2Cr_2O_7$
5,71554 g $Ag_2Cr_2O_7$	4,97149 g AgBr		0,869820
4,87301 „ „	4,23888 „ „		0,869869
7,45476 „ „	6,48425 „ „		0,869813
4,75269 „ „	4,13420 „ „		0,869865
8,15615 „ „	7,09495 „ „		0,869890
6,15412 „ „	5,35309 „ „		0,869839
6,83662 „ „	5,94678 „ „		0,869842
5,39883 „ „	4,69631 „ „		0,869876
6,26657 „ „	4,16076 g AgCl		0,869903
		Mittel	0,869857

mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,000022. Hieraus berechnet sich mit Ag = 107,880 und Br = 79,916 **Cr = 52,016.**

Auch bei diesen Versuchen sind die drei angewandten Proben nicht völlig identisch, indem Probe I das Verhältnis 2 AgBr : $Ag_2Cr_2O_7$ = 0,869859, Probe II 0,869834 und Probe III 0,869874 liefert. Die Differenz dieser Mittelwerte beträgt aber nur 0,005 Proz., so daß die Übereinstimmung mehr als befriedigend ist.

Gesteht man den drei Reihen Baxters gleiches Gewicht zu, so erhält man als Mittelwert **Cr = 52,011.**

Zu demselben Werte gelangt auch Baxter selbst bei der kritischen Besprechung seiner Untersuchungsergebnisse, und wir müssen ihn als den bisher besten annehmen.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Cr =
1. Berzelius	1818	$Pb(NO_3)_2 : PbCrO_4$	56
		$BaCrO_4 : BaSO_4$	54
2. Berlin	1846	2 AgCl : Ag_2CrO_4	52,6
		$Cr_2O_3 : 2Ag_2CrO_4$	52,5
		2 AgCl : Ag_2CrO_4	52,9
		$Cr_2O_3 : 2Ag_2CrO_4$	52,3
		2 AgCl : $Ag_2Cr_2O_7$	52,6
		$Cr_2O_3 : Ag_2Cr_2O_7$	52,3
		$Pb(NO_3)_2 : PbCrO_4$	52,0

Autor	Jahr	Verhältnis	Cr =
3. Moberg	1848	$Cr_2O_3 : Cr_2(SO_4)_3$	53,2
		$Cr_2O_3 : Cr_2(SO_4)_3$	53,7
		Cr_2O_3 : Chromalaun	53,6
4. Lefort	1850	$BaCrO_4 : BaSO_4$	53,1
5. Wildenstein	1853	$BaCrO_4 : BaCl_2$	53,6
6. Kessler	1855	$KClO_3 : K_2Cr_2O_7$	52,2
		$KClO_3 : K_2Cr_2O_7$	52,4
7. Siewert	1861	$CrCl_3 : 3\ AgCl$	52,05
		$Ag_2Cr_2O_7 : 2\ AgCl$	52,1
		$Ag_2Cr_2O_7 : Cr_2O_3$	52,0
8. Baubigny	1884	$Cr_2(SO_4)_3 : Cr_2O_3$	52,1
9. Rawson	1889	$(NH_4)_2Cr_2O_7 : Cr_2O_3$	52,2
10. Meineke	1890	$(NH_4)_2Cr_2O_7 : Cr_2O_3$	52,10
		$4\ AgCl : Cr_2O_3$	52,08
		$Ag_2CrO_4 : J$	52,06
		$[Ag_2(NH_3)_4]CrO_4 : J$	52,2
		$K_2Cr_2O_7 : KHJ_2O_6$	52,10
		$(NH_4)_2Cr_2O_7 : J$	52,13
11. Baxter, Mueller und Hines	1909	$2\ AgCl : Ag_2CrO_4$	52,005
		$2\ AgBr : Ag_2CrO_4$	52,012
12. Baxter und Hesse jr.	1909	$2\ AgBr : Ag_2Cr_2O_7$	52,016

Zusammenfassung.

Bei der endgültigen Bewertung der Ergebnisse müssen wir die von Siewert und Meineke gefundenen Werte außer Betracht lassen, von den übrigen ist gänzlich abzusehen. Es kommen nur Baxters Zahlen in Betracht, aus denen sich ergibt

$$\mathbf{Cr = 52{,}01 \pm 0{,}01.}$$

Da in der zweiten Dezimalstelle nur eine geringe Unsicherheit liegt, entspricht die Angabe Cr = 52,0 auf der Atomgewichtstafel 1919 der Internationalen Atomgewichtskommission nicht der heute erreichten Genauigkeit.

Literatur.

1) Vauquelin, Ann. chim. **25**, 21, 194; Compt. rend. **1**, 183, 276 (1798).
2) J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **22**, 53 (1818); Pogg. Annal. **8**, 22 (1826).
3) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 168 (1830).
4) J. J. Berzelius, Berz. Jahresbericht **25**, 46 (1846).
5) Péligot, Ann. chim. phys. [3] **12**, 530 (1844); Compt. rend. **19**, 609, 734 (1844); **20**, 1187 (1845); J. prakt. Chem. **35**, 27 (1844).
6) Berlin, J. prakt. Chem. **37**, 509; **38**, 145 (1846); **71**, 191 (1857).
7) A. Moberg, J. prakt. Chem. **42**, 119 (1848).
8) J. Lefort, J. prakt. Chem. **51**, 261 (1850); Journ. de Pharm. et de Chim. **18**, 27.
9) R. Wildenstein, J. prakt. Chem. **59**, 27 (1853).
10) F. Kessler, Pogg. Ann. **95**, 208 (1855); **113**, 137 (1861).
11) M. Siewert, Zeitschr. f. d. gesamte Naturw. **17**, 530 (1861).
12) E. Carstanjen, J. prakt. Chem. [2] **2**, 51 (1870).
13) Baubigny, Compt. rend. **98**, 146 (1884).
14) Bailey, Journ. Chem. Soc. **51**, 676 (1887); vgl. auch Lupton, Chem. News **58**, 23, (1888); Z. analyt. Chem. **29**, 120 (1890).
15) Nilson und O. Pettersson, Compt. rend. **107**, 529 (1888).

16) G. Krüss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2050 (1889).
17) S. G. Rawson, Journ. Chem. Soc. **55**, 213 (1889).
18) C. Meineke, Lieb. Ann. **261**, 339 (1890).
19) W. Hittorf, Z. phys. Chem. **30**, 481 (1899).
20) G. Urbain und A. Debierne, Compt. rend. **129**, 302 (1899).
21) Ch. Laurent, Compt. rend. **131**, 111 (1900).
22) F. Mylius und R. Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3686 (1900).
23) H. Salkowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1947 (1901).
24) G. A. Hulett, Z. physik. Chem. **37**, 385 (1901).
25) M. S. Sherrill, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1673 (1907).
26) Chr. P. Baxter, Ed. Mueller und M. A. Hines, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 529; Z. anorg. Chem. **62**, 313 (1909).
27) Chr. P. Baxter und R. H. Jesse jr., J. Amer. Chem. Soc. **31**, 541; Z. anorg. Chem. **62**, 331 (1909).
28) Th. W. Richards und Fr. G. Jackson, Z. physik. Chem. **70**, 447 (1910).
29) H. Kuessner, Z. Elektrochem. **16**, 754 (1910).
30) H. Schimpff, Z. physik. Chem. **71**, 257 (1910).
31) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. A **89**, 158 (1913).
32) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. [6] **26**, 1024 (1913).
33) M. Siegbahn und W. Stenström, Phys. Ztschr. **17**, 48 (1916).
34) F. Hein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 195 (1919).

Abgeschlossen im Januar 1919.

Julius Meyer.

Chrom.

Geschichtliches. Bei der Analyse eines aus Sibirien stammenden Bleierzes fand Vauquelin[1]) im Jahre 1797, daß das Blei an eine eigentümliche Säure — das Oxyd eines bis dahin unbekannten Metalles — gebunden war. Er isolierte die Säure, untersuchte auch ein grünes Oxyd und stellte das in beiden enthaltene Metall dar. Dem neuen Element erteilte Vauquelin den Namen Chrom ($\chi\rho\tilde{\omega}\mu\alpha$ = Farbe) wegen der schönen Färbung seiner Verbindungen. Die Wahl des Namens war eine sehr glückliche; denn in der Tat zeigen alle Verbindungen des Chroms eine Pracht und Mannigfaltigkeit der Färbungen, die kaum von irgendeinem anderen Element übertroffen wird. Bereits 1798 konnte Vauquelin das Chrom im Smaragd und Spinell nachweisen; V. Rose der Jüngere fand es 1800 auch im Serpentin. In dem technisch wichtigsten Chrommineral — dem Chromeisenstein — wurde es zuerst 1799 von Tassaert[4]) entdeckt, der jedoch das Mineral für Eisenchromat hielt, während Laugier 1805 fand, daß es das Chrom als Oxyd enthalte.

Trotzdem bereits früh die typischen Verbindungsformen des Chroms untersucht waren[2, 3, 5, 6]), hielt dies Element dauernd das Interesse der Chemiker wach, wie aus der überaus großen Anzahl von Untersuchungen über das Chrom zu erkennen ist. Die Ursachen dieses Interesses liegen einerseits in der großen Mannigfaltigkeit der Chromverbindungen begründet, sodann in ihrer vielseitigen technischen Anwendbarkeit, besonders aber darin, daß sich beim Chrom und seinen Verbindungen eine Reihe von Erscheinungen zeigte, deren weit über den Einzelfall hinausgehende allgemeinere Bedeutung man bald erkannte, und die man aus eben diesem Grunde an dem leicht zugänglichen Prototyp Chrom immer wieder studierte. Es sei in dieser Beziehung nur erinnert an das starke Reduktionsvermögen der Chromosalze, die Auflösung von wasserfreiem Chromichlorid durch Katalysatoren, den Farbwechsel der Chromisalze in Lösungen, ihre Fähigkeit zur Amminbildung, das Auftreten von Polychromaten, die Wasserstoffperoxydreaktion der Chromate, sowie Passivität und periodische Erscheinungen am Chrommetall.

Trotz der in langen Jahren reichlich aufgewendeten Arbeit sind viele Gebiete der Chemie des Chroms noch nicht hinreichend erforscht, und so wird dies Element das Interesse des Anorganikers auch weiterhin in Anspruch nehmen.

Vorkommen. Das Chrom kommt zwar in der Natur nicht in besonders großen Mengen vor, es findet sich aber doch recht häufig, und zwar in verschiedenen Formen. Chrommetall ist in sehr geringer Menge in gewissen Meteoriten enthalten. Chromioxyd findet sich hauptsächlich im Chrom-

eisenstein, sodann aber auch in geringen Mengen im Spinell, $Mg(AlO_2)_2$, Chrompicotit und Chrysoberyll, $Be(AlO_2)_2$, sowie in einer ganzen Reihe von Silicaten, von denen nur erwähnt werden mögen: Chromchlorit, Chromglimmer, Chromgranat, Chromturmalin, Serpentin, Chromocker, Smaragd und Chromdiopsid. Endlich tritt das Chrom natürlich noch in Form der Chromsäure auf im Rotbleierz (Krokoit, $PbCrO_4$), Melanochroit (Phönicit, $Pb_3Cr_2O_9$) und im Vauquelinit, einem phosphorsäurehaltigen Bleikupferchromat.

Von diesen chromführenden Mineralien kommt eine technische Bedeutung nur dem Chromeisenstein und dem Rotbleierz zu.

Chromeisenstein oder Chromit kristallisiert regulär (hexakisoktaedrisch), kommt aber gewöhnlich in körnigen Aggregaten vor. Seine Dichte ist 4,5 bis 4,8, seine Härte 5,5. Meist ist er bräunlich-schwarz mit halbmetallischem Glanz. Vor dem Lötrohr schmilzt er weder, noch verändert er sich; von Säuren wird er nur sehr schwierig angegriffen.

Der Chromit gehört zu den spinellartigen Mineralien, denen die allgemeine Zusammensetzung $M^{II}O[R_2^{III}O_3] = M^{II}[R^{III}O_2]_2$ zukommt. Seine Hauptbestandteile sind Ferrooxyd ($M^{II}O$) und Chromioxyd ($R_2^{III}O_3$); in vollkommener Reinheit würde er somit aus 32 Proz. FeO und 68 Proz. Cr_2O_3 bestehen. Von dieser idealen Zusammensetzung ist bisher noch nie ein Mineral aufgefunden worden; vielmehr wird stets ein Teil des Cr_2O_3 durch Fe_2O_3 isomorph vertreten, und andererseits vermutet man auch, daß ein Teil des FeO durch CrO ersetzbar sei. Es wechselt demnach das Verhältnis Fe : Cr in ziemlich weiten Grenzen, und zwar können auf 1 Fe 1 bis 3 Atome Cr kommen. In den meisten Fällen aber enthält der Chromit noch andere Elemente außer Eisen und Chrom, und zwar tritt an die Stelle des ersten noch Magnesium und Mangan, während das Chrom auch z. T. durch Aluminium ersetzt wird. Die allgemeinste Formel des Chromeisensteins wäre demnach $(Fe^{II}, Cr^{II}, Mg, Mn^{II})(Cr_2^{III}, Al_2, Fe_2^{III})O_4$. Als zufälliger Bestandteil der Chromite ist wohl ihr oft nicht geringer Gehalt an Kieselsäure zu betrachten. Eine große Anzahl Analysen von Chromiten verschiedenen Ursprungs finden sich bei Clouet[157]) und Christomanos[185]). (Vgl. auch Muspratt: Enc. Handb. d. Techn. Chem., 4. Aufl. II. S. 650ff.)

Der Chromeisenstein findet sich in Form von Gängen oder Nestern immer an Serpentin gebunden; in diesem bildete er sich aus dem Chromgehalte des Olivins, aus dem der Serpentin hervorgegangen ist. Hauptfundstätten liegen in Schlesien (Grochau und Silberberg), Steiermark (Kraubat), Mähren (Hrubschitz), Ungarn (Alt-Orsowa), Griechenland und Kleinasien; ferner im Ural, Norwegen, den Vereinigten Staaten, Neuseeland. Für die deutsche und englische Chromatindustrie kommen fast ausschließlich griechische und kleinasiatische Mineralien in Betracht. — Von Interesse ist es, daß man Chromit nach Tschermak auch vielfach in Meteoriten findet.

Rotbleierz oder Krokoit kristallisiert monoklin; die Dichte ist 5,9 bis 6, die Härte 2,5 bis 3. Das Mineral ist hyazinth- bis morgenrot gefärbt, durchscheinend und zeigt Diamantglanz. Vor dem Lötrohr verknistert es und schmilzt auf Kohle. Rotbleierz ist normales Bleichromat $PbCrO_4$ mit 68,9 Proz. PbO und 31,1 Proz. CrO_3. Es findet sich auf Quarzgängen in zersetztem Granit mit Bleiglanz in Beresowsk, Mursinsk und Nischne Tagilsk; ferner kommt es vor in Brasilien, auf der Insel Luzon usw.

Im Pflanzen- und Tierreich findet sich Chrom nur sehr selten; Demarçay[401a]) konnte es spektralanalytisch in einigen Holzaschen nachweisen.

Verarbeitung der Chrommineralien. Für die Darstellung von Chrompräparaten in größerem Maßstabe kommt heute ausschließlich der Chromeisenstein in Betracht. Um diesen in technisch verwertbare Verbindungen überzuführen, muß man ihn aufschließen und das darin enthaltene Chrom von Eisen, Magnesium und den anderen etwa vorhandenen Begleitern trennen. Dies gelingt am leichtesten und vollständigsten dadurch, daß man das Erz mit basischen Zuschlägen in Flammherden dem oxydierenden Schmelzen unterwirft, wobei das Chrom in wasserlösliche Chromate übergeht, welche dann durch Auslaugen von den nicht in lösliche Verbindungen verwandelten Bestandteilen getrennt werden können. Der Vorgang entspricht z. B. der folgenden Gleichung:

$$2Fe(CrO_2)_2 + 4Na_2CO_3 + 7O \rightarrow Fe_2O_3 + 4Na_2CrO_4 + 4CO_2.$$

Als Sauerstoffquelle dient jetzt ausschließlich die atmosphärische Luft, während als Alkalien Soda, Pottasche, Natrium- oder Kaliumhydroxyd sowie Kalk — einzeln oder in Mischungen — Verwendung finden. Da die Chromate — ihrer größeren Löslichkeit wegen — weniger gut kristallisieren als die Bichromate, wird die aus der Schmelze erhaltene Chromatlauge durch Säurezusatz oder Elektrolyse in eine Bichromatlösung verwandelt, aus der sich zuerst Verunreinigungen (z. B. $CaSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4) abscheiden, während nach hinreichender Konzentration die Alkalibichromate kristallisieren. Alkalibichromate sind demnach die ersten Ausgangsmaterialien für die Herstellung aller anderen Chrompräparate.

Über die Einzelheiten der Verarbeitung von Chromeisenstein vgl. den Abschnitt „Technologie der Chromate" S. 293 ff.

Für die Herstellung von chromhaltigem Eisen wird der Chromit einfach den Eisenerzen vor der Verhüttung zugesetzt. (S. auch Chromlegierungen.)

Chrommetall.

Darstellung.

Die Herstellung des metallischen Chroms ist bereits Vauquelin, dem Entdecker dieses Elements, gelungen[1]). Sie bot auch den älteren experimentellen Hilfsmitteln keine Schwierigkeiten, solange es sich um die Bereitung geringer Metallmengen durch Laboratoriumsversuche handelte; aber erst die neuere Experimentaltechnik hat Verfahren geschaffen, die geeignet sind, dies Metall in großem Maßstabe zu gewinnen.

Die zahlreichen Methoden zur Darstellung von Chrom lassen sich in drei Gruppen gliedern, deren erste alle die Verfahren umfaßt, bei denen nur rein chemische Mittel zur Reduktion der verschiedenartigsten Chromverbindungen dienen. Die zweite Gruppe ist dadurch charakterisiert, daß die eigentliche Reduktion durch chemische Mittel erfolgt, während die zu dieser Reduktion erforderlichen hohen Temperaturen durch den elektrischen Strom — im elektrischen Ofen — geliefert werden. In der dritten Gruppe endlich dient der elektrische Strom zur Abscheidung des Chroms aus dessen Salzlösungen oder Salzschmelzen.

1. Durch rein chemische Mittel kann man die verschiedensten Chromverbindungen zu Metall reduzieren.

Chromioxyd (Cr_2O_3) wurde bei der höchsten erreichbaren Gebläsehitze durch Kohle von Vauquelin[1]), Richter[6]) und Deville[97]) in Metall verwandelt; ebenso gelingt die Reduktion nach Loughlin[153]) durch Kohle und Kaliumcyanid; doch ist das Produkt stets kohlehaltig. Eine Reduktion des Oxydes Cr_2O_3 zu Metall durch Wasserstoff gelingt unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht; sie soll aber nach Newbery und Pring[1363]) eintreten, wenn man unter Wasserstoff von 150 Atm. auf etwa 2500° erhitzt. Nach Dieckmann und Hanf[1312]) ist auch CrO bei 1000° durch Wasserstoff zu Metall reduzierbar.

Debray*) schmolz Bleichromat mit Kohle und löste aus dem Bleiregulus das Blei durch Salpetersäure. Auch Alkalichromate sind bei lebhafter Rotglut durch ein Gemisch von Kieselsäure und Kohle reduzierbar[241]). Es entsteht hierbei Alkalisilicat, in dem das Chrom in schwammiger Form verteilt ist; sind gleichzeitig andere Metalloxyde vorhanden, so bilden sich Chromlegierungen. Erdalkalisauerstoffverbindungen von Chrom werden durch Kohle bei 1000 bis 1400° gleichfalls zu Metall reduziert[271a]).

Aus Chromichlorid wurde das Metall zuerst von Berzelius[47]) durch Kalium, von Frémy[101]) durch Natriumdampf bei Rotglut, von Moberg[71]) durch Wasserstoff bei sehr hoher Temperatur hergestellt. Deville[102]) benutzte zur Reduktion ein Gemisch von Chromchlorid, Natriumchlorid und Natrium, das in einen rotglühenden Tiegel eingetragen wurde**).

An Stelle der Alkalimetalle benutzte zuerst Wöhler[111]) zur Reduktion Zink oder Magnesium. Auch er verwendete — wie Deville — ein Gemisch von Chromichlorid mit Natrium- oder Kaliumchlorid, das schichtweise abwechselnd mit gekörntem Zink in einen Tiegel gebracht wird, den man bis zum Sieden des Zinks erhitzt***). Das Chrom findet sich dann in einem Zinkregulus, von dem es durch verdünnte Salpetersäure zu befreien ist. Eine nicht wesentliche Änderung von Wöhlers Verfahren führte Zettnow[161]) ein, der das Kaliumchromichlorid der Reduktion unterwarf.

Während Wöhler selbst Zink und Magnesium mit gleichem Erfolge anwandte, fand Glatzel[266]), daß dieses große Vorzüge besäße. Glatzels sorgfältig ausgearbeitetes Verfahren, das den Abschluß der älteren chemischen Reduktionsmethoden bildet und auch heute noch für die Chromdarstellung in kleinerem Maßstabe brauchbar ist, wird folgendermaßen ausgeführt: 100 g Kaliumbichromat werden durch 400 ccm Salzsäure (d = 1,124) und 100 ccm Alkohol (80proz.) reduziert und die grüne Lösung nach Zusatz von 160 g Kaliumchlorid und Filtration zur Trockne verdampft†). Den entwässerten Rückstand mischt man nach Entfernung der grünen Zersetzungsprodukte sorgfältig mit 50 g Magnesiumfeilspänen und erhitzt dieses Gemisch im verschlossenen hessischen Tiegel eine halbe Stunde im Windofen auf Rotglut, wobei nicht alles Kaliumchlorid verdampfen darf. Die erkaltete, oberflächlich gereinigte Schmelze zerfällt in Wasser in ein feines Pulver. Das Unlösliche wird sorgfältig ausgewaschen und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht,

---

*) Wurtz, Dict. **1**, 885.

**) Evans Versuche[272]) zur Reduktion von Chromfluorid durch Überleiten seines Dampfes über Natrium, Zink und ein Gemisch von Kieselsäure und Kohle ergaben nur kleine Metallmengen.

***) Anwendung von Cadmium für Zink führt Explosionen herbei.

†) In ganz ähnlicher Weise stellte Zettnow sein Chromikaliumchlorid her.

wobei Chrommetall zurückbleibt. Glatzel erhielt statt 35 g Metall 27 g, und zwar von hohem Reinheitsgrad (99,6 Proz. Cr).

Weit übertroffen wurden all diese Methoden durch die Leistungen von Vautins[308]) und Goldschmidts „aluminothermischem" Verfahren[329]), dessen Prinzip in Bd. III, 1, S. 77 bereits besprochen ist*). Zur Darstellung von Chrom nach diesem Verfahren wird Chromioxyd und Aluminiumgrieß**) in dem durch die Gleichung $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$ gegebenen Verhältnis***) gemischt, ein Teil des Gemisches in einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel durch die Zündpille zur Reaktion gebracht und dann der Rest in Teilen nach und nach eingetragen. Der am Boden abgeschiedene Metallregulus ist von einer sehr schwer flüssigen Schlacke bedeckt. Nach etwas älteren Patenten von Goldschmidt[296]) und Vautin[292]) ist es auch möglich, die Entzündung des Reaktionsgemisches nicht durch eine Zündpille, sondern durch äußere Erhitzung von Tiegel nebst Inhalt in einem Flammofen zu bewirken, doch hat sich dies Verfahren in der Praxis nicht bewährt. In einem neueren Patent Goldschmidts[527a]) wird zur Reduktion ein Gemisch von Calcium und Silicium vorgeschlagen.

Eine zweckmäßige — und für kleinere Mengen notwendige — Abänderung des ursprünglichen aluminothermischen Verfahrens haben Vigouroux[485]) und Goldschmidt[512]) vorgeschlagen, die zur Erhöhung der Reaktionstemperatur einen Zusatz von CrO_3 anwandten. Ein Gemisch von 600 g Cr_2O_3, 120 g CrO_3 und 270 g Al lieferte Vigouroux 350 g Metall. In analoger Weise benutzte Olie jr.[510a]) für 450 g Cr_2O_3 + 160 g Al einen Zusatz von 20 g eines Gemisches von 18 g Al mit 50 g geschmolzenem $K_2Cr_2O_7$, wobei Ausbeuten von 50 bis 75 Proz. erhalten werden.

Über den Reinheitsgrad des „aluminothermischen" Chroms geben die folgenden Analysen Auskunft:

	Cr	Fe	Al	Mn	Si	S	As	P	Cr_2O_3 (Rückstand)	Analyse von:
I	93,67	1,90	0,21	0,03	0,36	2,59	0,03	0,01	1,20	Döring[424])
II	97,41	1,38	0,16	0,03	0,73	0,32	0,11	0,01	0,15	
III	97,95	1,00	0,12	0,14	0,69	0,03	—	0,01	0,06	
IV	99,00	0,6	0,5						0,2	Treitschke und Tammann[511])
V	98,40	0,74			0,40					Vigouroux[485])
VI	98,54	0,85			0,36					

I—IV wurden nach Goldschmidts, V und VI nach Vigouroux' Verfahren hergestellt.

Zur Zeit dürfte das aluminothermische Verfahren das einfachste und technisch wichtigste sein.

Auch in wässerigen Lösungen soll nach C. Goldschmidt[472]) eine Reduktion zu Metall möglich sein. Dieser Autor fand, daß beim Stehen einer Chromnitratlösung in Gefäßen von Zinn oder Zinnlegierungen in der Kälte z. T. amorphes, z. T. kristallinisches Chrom gefällt wird.

*) Eine ausführliche, kritische Darstellung der folgenden Verfahren zur Chromgewinnung findet sich in Le Blanc: Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Halle, W. Knapp, 1902.

**) Ein bestimmter Zerkleinerungsgrad des Metalles ist erforderlich.

***) Ein kleiner Chromoxydüberschuß ist notwendig, damit nicht aluminiumhaltiges Metall entstehe.

2. Chemische Reduktion des Chroms mit elektrischer Erhitzung. Die Reduktion des Chromoxyds mit Kohle in größerem Maßstabe gelang Moissan[280]) in seinem so vielfach benutzten elektrischen Ofen. Beim Erhitzen eines Chromoxyd-Kohle-Gemisches mit 350 Amp. bei 50 Volt erhielt er in 8 bis 10 Minuten eine „Chromschmelze", die noch 8,6 bis 12,8 Proz. Kohle enthielt. Die Entfernung des Kohlenstoffs gelang durch Erhitzen des Regulus in einem mit Chromoxyd ausgefütterten und damit bedeckten Tiegel beim abermaligen Erhitzen im elektrischen Ofen, dafür fand aber Aufnahme von Sauerstoff statt, so daß ein „verbranntes" Metall erzielt wurde. Durch Erhitzen der „Chromschmelze" mit Kalk im elektrischen Ofen läßt sich ihr Kohlegehalt — unter Bildung von Calciumcarbid — auf 1,5 bis 1,9 Proz. erniedrigen*); eine weitere Entkohlung auf diesem Wege kann dagegen nicht stattfinden, da sich aus kohlearmem Chrom und Kalk in Gegenwart der Ofengase ein gut kristallisiertes Doppeloxyd von Chrom und Calcium bildet, so daß das ganze Chrom wieder oxydiert wird. Mit Hilfe dieses Doppeloxydes gelang aber Moissan die Reindarstellung des Chroms und zwar in der Weise, daß er die kohlehaltige Chromschmelze in einem mit dem Chrom-Calciumoxyd ausgekleideten elektrischen Kalkofen nochmals einschmolz, wobei ein durchaus kohlefreies Chrom in beliebigen Mengen zu erhalten war. Das Verfahren soll im Großbetriebe durchführbar sein; es ist auch zur Herstellung und Reinigung von Legierungen anwendbar.

Die elektrische Schmelzung wurde auch von Aschermann[309]) zur technischen Chrombereitung angewendet. Das Schmelzgut — ein Gemisch von 10 Teilen Chromoxyd mit 23 Teilen Antimontrisulfid — wird in einem Graphittiegel, der sich in einem gasdichten Schmelzapparat aus Gußstahl mit völlig abgedichteter Elektrode befindet, durch einen Strom von 20 bis 25 Amp. erhitzt. Hierdurch tritt Schmelzung und Reaktion ein und im Tiegel verbleibt eine Antimon-Chromlegierung, aus der das Antimon durch langes starkes Erhitzen zu entfernen ist. Wahrscheinlich dient der verhältnismäßig schwache elektrische Strom nur zur Einleitung der stark exothermischen Reaktion**). Auch dies Verfahren ist, wie leicht ersichtlich, für die Herstellung von Legierungen anwendbar.

3. Die Herstellung von Chrom durch Elektrolyse kann sowohl in wässeriger Lösung wie in Salzschmelzen erfolgen; jenem Verfahren gegenüber ist dieses bisher von durchaus untergeordneter Bedeutung.

Elektrolyse wässeriger Lösungen von Chromsalzen mit festen Kathoden.

Nachdem Bunsen[90]) im Jahre 1854 die Bedingungen zur Abscheidung des metallischen Chroms mit genialer Sicherheit herausgefunden hatte, ruhte das Problem mehr als 35 Jahre. Dann wurde es, offenbar zu technischen Zwecken, vielfach wieder aufgenommen, erfuhr hierbei jedoch keine theoretische noch eine durchgreifende praktische Förderung, und erst in neuester Zeit hat man durch einige systematische Untersuchungen größere Klarheit über die Bedingungen erhalten, unter denen elektrolytische Chromabscheidung aus Lösungen möglich ist.

Bunsen[90]) erhielt das Chrommetall durch Elektrolyse einer heißen konzentrierten Chromochloridlösung mit hohen Stromdichten (67 Amp./qdm)

*) Das Metall kristallisiert aus dem Schmelzfluß oft in schönen Kristallen.
**) Siehe Le Blanc[425]).

unter Anwendung eines Diaphragmas. Placet[274]) kam nach seinen Angaben in einfachster Weise zu demselben Ziel durch Anwendung von Alkalisulfat- und schwefelsäurehaltigen Chromalaunlösungen. Außerdem liegen von Placet und Bonnet[267]) einige Patentschriften vor, in denen eine Unzahl verschiedener, ganz allgemeiner Vorschriften zur Chromabscheidung gegeben sind; ihre Besprechung erübrigt sich, da nach Versuchen von Schick, die auf Le Blancs Veranlassung ausgeführt wurden, keine derselben praktisch erfolgreich ist[425, S. 3–17]).

Nach einem Patent der Electro-Metallurgical Comp. Lim.[330]) soll die Chromabscheidung aus einer Chromalaunlösung bei 90° mit 40 Amp./qdm stattfinden. Diese Arbeitsweise führte jedoch Cowper-Coles[390]) nicht zum Ziel, obwohl er mit heißen und kalten Chromalaunlösungen und den verschiedensten Stromdichten arbeitete; dagegen gelang ihm die Elektrolyse mit einer Chromichloridlösung (25 g $CrCl_3$ auf 75 g Wasser) und Stromdichten von 40 bis 50 Amp./Quadratfuß bei 75°. Ebenso erhielt Férée[402]) gute Chrommetallabscheidung mit 45 Proz. Stromausbeute bei Anwendung einer Chromi-Kaliumchloridlösung (1 Mol $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 3 Mole KCl im Liter) bei 15 Amp./qdm; auch er konnte die Angaben von Placet nicht bestätigen.

Gute Chromniederschläge erhält man nach Voisin[1145]) aus borsäurehaltigen Chlorid- oder aus neutralen Sulfatlösungen, besonders bei Anwendung von Chromanoden und unter Ausschluß von Luft. Von Salzer[1146]) werden für die Metallabscheidung Lösungen von Chromoxyd in Chromsäure mit oder ohne Zusatz von Chromisalzen empfohlen. Eine tabellarische Übersicht über die hier erwähnten älteren Versuche zur elektrolytischen Abscheidung von Chrom ist von Askenasy und Revai[1258]) gegeben worden.

Diese Angaben lassen erkennen, daß die elektrolytische Abscheidung von Chrom aus seinen Salzlösungen unter bestimmten Bedingungen möglich ist; welche Ursachen aber fördernd oder schädigend auf die Metallabscheidung wirken und in welchem Sinne sie wirken, haben erst einige neuere Untersuchungen gezeigt, wenn auch leider wegen der Verwickelung des Problems nicht mit der wünschenswerten Eindeutigkeit und Vollständigkeit.

Die erste systematische Untersuchung über elektrolytische Chromabscheidung rührt von Neumann her (nach Versuchen von G. Glaser)[403]). Zur Anwendung kam ein Elektrolysiergefäß mit Diaphragma; als Elektroden wurden Kohle, Blei oder Platin verwendet. Starke Bewegung der Kathodenflüssigkeit erwies sich als notwendig, um Verarmungserscheinungen zu verhindern. Die Anodenflüssigkeit bestand aus Säure oder Salzlösungen. Es ergab sich zunächst, daß die Versuchsbedingungen zur Erzielung einer maximalen Metallausbeute von dem Anion der als Kathodenflüssigkeit benutzten Chromisalzlösung sehr erheblich beeinflußt werden; außerdem berücksichtigte Neumann noch den Einfluß von Konzentration, Stromdichte und Temperatur. Für Lösungen von Chromichlorid liegen die zweckmäßigsten Konzentrationen zwischen 80 und 158 g Chrom im Liter; die Stromausbeute schwankt dann zwischen 38,4 und 56,6 Proz.; sowohl bei höheren wie bei niedrigeren Konzentrationen treten Nebenprodukte auf. Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über den Einfluß der Stromdichte auf die Elektrolysenprodukte und die Stromausbeute bei einer Chromichloridlösung (100 g Chrom im Liter, Zimmertemperatur):

Stromdichte Amp./qdm	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute Proz.
0,9	Oxyduloxyd	—
1,8	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	—
3,6	Metall mit Oxyduloxyd	—
4,5	Dünne Metallschicht, auf der sich später Oxyduloxyd absetzt	5,4
7,2	Metall mit geringen Mengen Oxyduloxyd	23,4
9,1	Reines Metall	38,4
13,7	Reines Metall mit Ansatz von Kristallen	38,0
18,2	Reines Metall, größtenteils kristallinisch	38,6

Mit den drei höchsten Stromdichten läßt sich durch geeignete Wahl der Anodenflüssigkeit die Stromausbeute bis auf fast 90 Proz. steigern (siehe unten). Bis 50° bleiben die Metallniederschläge gut, jedoch ohne wesentliche Änderung der Ausbeute; oberhalb 50° wird das Metall pulverig*). Für Chromisulfatlösungen erhielt Neumann bei Konzentrationen von 65 bis 85 g Chrom im Liter und Stromdichten von 13 bis 20 Amp./qdm Ausbeuten bis etwa 85 Proz. Chromiacetatlösungen gaben durchweg schlechte Niederschläge und geringe Stromausbeuten.

Nur zum Teil in Übereinstimmung mit diesen Angaben von Neumann befindet sich eine spätere systematische Untersuchung über die Elektrolyse von Chromisalzlösungen von Carveth und Mott[473]), die mit Diaphragma, Anode von Blei, Kathode von Kupfer und Schwefelsäure als Anodenlauge arbeiteten. Bei Anwendung von Chromichloridlösung (100 g Cr im Liter, 20°) ergaben sich gut haftende Metallniederschläge bei 10 bis 40 Amp./qdm, während sie bei höheren Dichten immer schlechter wurden; durch starke Bewegung der Kathode läßt sich die brauchbare Stromdichte sehr steigern. Für die elektrolytische Chromabscheidung ist die Gegenwart von Chromosalz unbedingt erforderlich**); demzufolge ist in frischer Chromichloridlösung die Stromausbeute anfangs = 0, steigt sodann gradlinig bis zu einem Maximum (etwa 29 Proz. bei 20° und 50 Amp./qdm), wo sie konstant bleibt. Wird das bei der Elektrolyse gebildete Chromosalz zerstört, so sinkt auch die Ausbeute. Die Temperatur ist — im Gegensatz zu Neumanns Angaben — für die Ausbeute von Wichtigkeit, wie folgende Tabelle zeigt (100 g Cr im Liter, 50 Amp./qdm):

Temperatur	52°	43°	31°	27—34°	**24°**	16°
Stromausbeute	13,5	20	25,5	29,2	**33**	27 Proz.

Der ungünstige Einfluß höherer Temperatur, sowie das Maximum der Ausbeute-Temperatur-Kurve erklären sich aus der mit der Temperatur gesteigerten Selbstzersetzung des Chromosalzes. Doch scheint es für jede Gesamtheit von Versuchsbedingungen eine Temperatur zu geben, bei welcher dem durch die Zersetzung des Chromosalzes bedingten Ausbeuteverlust die in anderen Ursachen begründete Steigerung der Ausbeute das Gleichgewicht hält. Je konzentrierter eine Chromisalzlösung, um so höhere Temperatur kann mit Vorteil angewendet werden.

Wie bereits Neumann bemerkte, ist die Natur der Anodenflüssigkeit von erheblichem Einfluß auf die Stromausbeute. Bei Anwendung von Ammoniak, Kaliumchlorid, Kaliumhydroxyd, Ammoniumoxalat usw. wurden ganz andere Stromausbeuten erhalten, als mit Schwefelsäure; auch die „Ausbeute-Zeit-Kurve"

*) Über den Temperatureinfluß siehe bei Carveth und Mott, oben.
**) Vgl. Bunsens Vorschrift, S. 26.

war eine andere, indem zuerst die Ausbeute bis zu einem Maximum stieg und dann abfiel, nicht aber wie bei Schwefelsäure konstant blieb. Dies ist durch die Diffusion der Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum bedingt. Bei Anwendung von Chromisulfat an Stelle von Chlorid ergeben sich keine grundsätzlichen Unterschiede. Die Stromausbeute kann auf 70 Proz. steigen.

Jedenfalls folgt aus dieser Untersuchung, daß eine große Anzahl von Bedingungen (Anion, Konzentration, Temperatur, Stromdichte, Anodenflüssigkeit, Bewegung des Elektrolyten, Menge und Beständigkeit von Chromosalz) die Chromelektrolyse stark beeinflussen, woraus die erwähnten älteren Widersprüche ihre hinreichende Erklärung erfahren. Auf eine weitere, für die Chromelektrolyse vielleicht nicht unwesentliche Tatsache hat Dony-Hénault[486]) im Anschluß an Versuche von Gittens hingewiesen, nämlich darauf, daß in einer grünen Chromalaunlösung bei Elektrolyse viel violettes Salz gebildet wird.

Auf eine sehr umfangreiche Untersuchung über die Bedingungen der elektrolytischen Abscheidung von Chrommetall aus Chromsäurelösungen von Carveth und Curry[474]) braucht an dieser Stelle nur hingewiesen zu werden. — Ein Patent der Wolframlampen-A.-G.[1181]) beschreibt die Gewinnung von Chromniederschlägen aus Lösungen von Chromsalzen in organischen Lösungsmitteln.

Elektrolyse wässeriger Lösungen von Chromsalzen mit Quecksilberkathode. Bei diesem Verfahren wird das Chrommetall indirekt erhalten. Férée[297]) elektrolysierte eine Lösung von 160 g Chromichlorid in 100 g konzentrierter Salzsäure und 740 g Wasser mit 300 Amp./qdm, wobei in kurzer Zeit große Mengen eines festen Chromamalgams (Hg_3Cr) entstehen. Dieses gibt beim Erhitzen im Vakuum sein Quecksilber ab. Das zurückbleibende Metall hat aber wesentlich verschiedene Eigenschaften, je nachdem man das Quecksilber unterhalb oder oberhalb 300° ausgetrieben hat (siehe unten S. 34). Es mag hier noch bemerkt werden, daß die Darstellung von Chrom aus dem Amalgam in ganz kleinem Maßstabe auch schon von Vincent[127]), Roussin[142]) und Moissan[195]) ausgeführt war; diese aber hatten ihr Amalgam von sehr geringem Chromgehalt aus Natriumamalgam und Chromo- oder Chromichloridlösung erhalten.

Elektrolyse von Salzschmelzen. Dieser Weg zur Darstellung reinen Chroms (und seiner Legierungen) ist in einem Patente von Krupp[281]) vorgeschlagen. Als Bad dient geschmolzenes Natriumchlorid (oder andere Halogensalze), als Anode kohlehaltiges Rohchrom oder Ferrochrom, wie es die Technik liefert. Bei der Elektrolyse löst sich die Anode, und nachdem das Bad hinreichend an Metall angereichert ist, soll sich an der Kathode reines kohlefreies Chrom (oder eine Legierung) abscheiden. Ob auf diesem Wege dauernd reines Metall zu erhalten ist, erscheint nach Le Blanc[425, S. 3]) zweifelhaft.

Technische **Verwendung** hat das Chrommetall als solches bisher kaum gefunden; es ist vorgeschlagen worden als Anode einer elektrolytischen Zelle zur Gleichrichtung von Wechselströmen (s. S. 43). Von erheblicher Bedeutung ist es als Ausgangsmaterial zur Herstellung technisch wichtiger Legierungen. Näheres hierüber siehe bei Chromlegierungen, Eisenlegierungen und „Legierungen" im allgemeinen Teil.

Eigenschaften des Elementes*).

Wie bei allen Metallen, so werden auch bei Chrom physikalische und chemische Eigenschaften erheblich von kleinen Beimengungen und von der Art der Darstellung beeinflußt. Diese Tatsache ist wohl zu beachten, weil sie vielfach das Verständnis der in der Literatur vorhandenen widersprechenden Angaben ermöglicht.

1. Das durch chemische Reduktionsmittel bei hoher Temperatur (Darstellungsverfahren 1 und 2) gewonnene Chrom**) ist glänzend hellgrau; es läßt sich gut polieren, und zeigt in diesem Zustande hervorragende Lichtreflexion. Die Reflexionkonstanten sind mehrfach gemessen (s. S. 32 u. S. 39).

Kristallform. Das geschmolzene Chrom erstarrt in kristallisierten Formen; selbst noch bei einem Kohlegehalt von 1,9 Proz. treten gut ausgebildete würfel- oder oktaederähnliche Kristalle von 3 bis 4 mm Länge auf (Moissan[280b])). Ein Kristallpulver aus mikroskopischen Individuen (von 0,02 bis 0,03 mm Durchmesser) liefert auch das Glatzelsche Verfahren. Diese Kristalle gehören nach Wöhler[111]) sowie Jäger und Krüss[257]) dem hexagonalen System an und bilden Rhomboeder; Sénarmont (bei Frémy[101])) und Bolley[120]) bezeichneten sie als quadratisch; Frémy[101]) und Zettnow[161]) hielten sie für regulär. Der Widerspruch wurde zugunsten der letzten Autoren durch Prinz[282]) entschieden, der die Kristalle als Pyramidenwürfel erkannte, die unter dem Mikroskop (im durchfallenden Licht) allerdings leicht mit hexagonalen Formen zu verwechseln sind. Dies stimmt mit Moissans Beobachtung überein (Groth, [Chem. Kristallographie I, S. 26] zweifelt, ob diese Angaben sich auf reines Metall beziehen).

Über die Dichte des Chroms liegen — außer einigen älteren, sehr niedrigen Zahlen — folgende Angaben vor:

nach Wöhler dargestellt	$d_{25^\circ} = 6{,}81$ [111])
„ Wöhler-Glatzel	$d_{16^\circ} = 6{,}73$ [266])
„ Moissan, ganz kohlefrei, geschmolzen	$d_{20^\circ} = 6{,}92$ [280b])
aluminothermisch, 98 Proz. Cr	$d = 7{,}085$ [424]).

Hieraus berechnet sich das Atomvolumen zu 7,3 bis 7,8.

Die mittlere Kompressibilität, d. h. die mittlere Änderung der Volumeneinheit, die zwischen 100 und 500 Megabar Druck durch 1 Megabar bewirkt wird, fand Richards[533]) für 99proz. Chrom zu $0{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Die Härte des Chroms ist recht beträchtlich; ganz kohlefreies Metall ritzt allerdings Quarz nicht und Glas nur schwierig, läßt sich auch feilen und polieren. Metall mit 1,5 bis 3 Proz. C ist so hart, daß es nur mit dem Diamanten bearbeitet werden kann (Moissan[280b])). Demnach setzt Rydberg[401b]) die Härte des Chroms = 9 (nach Mohs).

Die spezifische Wärme wurde zuerst von Jäger und Krüss[257]) bestimmt; sie fanden als mittlere spezifische Wärme zwischen 0^0 und 100^0 $c_0^{100} = 0{,}12162$, was einer Atomwärme von 6,36 entspricht. Spätere Bestimmungen dieser Konstante in einem großen Temperaturbereich von Adler[426]) führten zu folgenden Zahlen:

---

*) Elektromotorisches Verhalten siehe S. 34.

**) Auf dies Material beziehen sich durchweg die folgenden Angaben; die abweichenden Eigenschaften anderer Chromsorten werden S. 34 gesondert besprochen.

Temperatur t^0	Wahre spez. Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spez. Wärme zwischen 20^0 u. t^0 c_{20}^t	Atomwärme $c_t \times 52{,}0$
0^0	0,10394	0,10496	5,40
100^0	0,11211	0,10939	5,83
200^0	0,11758	0,11320	6,11
300^0	0,12360	0,11581	6,43
400^0	0,13343	0,11922	6,94
500^0	0,15030	0,12405	7,82
600^0	0,18716	0,12902	9,73

Eine weitere Messungsreihe von Schübel[1308] an dem von Schimpff (s. u.) benutzten Material lieferte die folgenden Werte:

Temperatur t^0	Wahre spez. Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spez. Wärme zwischen 18^0 u. t^0 c_{18}^t	Atomwärme
50^0	0,1080	—	5,63
100^0	0,1160	0,1110	6,05
200^0	0,1200	0,1150	6,25
300^0	0,1211	0,1172	6,30
400^0	0,1250	0,1183	6,50
500^0	0,1340	0,1202	6,99
600^0	0,1500	—	7,81

Bei den höheren Temperaturen sind zwischen den Werten von Adler und Schübel ziemlich erhebliche Unterschiede vorhanden. Über die Deutung dieser Zahlen im Sinne des Dulong-Petitschen Gesetzes vgl. Laemmel[475]).

Schimpff[1144b]) bestimmte an einem Metall mit 99 Proz. Cr, 0,7 Proz. Fe, 0,3 Proz. $Cr_2O_3 + SiO_2$:

$$c_{+\ 17}^{+\ 100} = 0{,}1102 \qquad c_{-\ 79}^{+\ 17} = 0{,}0980.$$

Außer den bereits angeführten Werten liegen noch die folgenden Messungen der mittleren spezifischen Wärme bei sehr tiefen Temperaturen vor:

Temperaturgrenzen t_1	t_2	Mittlere spez. Wärme $c_{t_2}^{t_1}$	Autor
$+\ 14^0$	$-\ 190^0$	0,0880	Forch, Nordmeyer[487])
$+\ 20^0$	$-\ 185^0$	0,0860	Nordmeyer, Bernoulli[513])
$+\ 20^0$	$-\ 188^0$	0,0794	Richards, Jackson[1144a])
$+\ 17^0$	$-\ 190^0$	0,0805	Schimpff[1144b])
$-\ 195{,}7^0$ [1])	$-\ 252{,}5^0$ [2])	0,0142	Dewar[1260])

1) Kochp. v. Stickstoff. — 2) Kochp. v. Wasserstoff.

Die Messungen von Richards und Jackson sind sehr sorgfältig ausgeführt und machen auf besondere Zuverlässigkeit Anspruch. Sehr bemerkenswert ist der von Dewar gefundene starke Abfall der spezifischen Wärme unterhalb -200^0, der durchaus den theoretischen Anschauungen über diese Größe und den bei andern Metallen beobachteten Werten*) entspricht.

Der Schmelzpunkt des Chroms ist neuerdings vielfach bestimmt worden; die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

*) Vgl. z. B. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918. S. 46.

Benutztes Metall	Schmelzpunkt °C	Messung erfolgte durch	Autor
Aluminothermisch.	$1515^0 \pm 5^0$		Lewis[427])
Chrom mit 99 Proz.	1513^0	Thermoelem. Platin| Platin-Rhodium, durch Nickelschmelzpunkt 1451° a. d. Gasskala angeschlossen	Treitschke, Tammann[511])
Cr, 0,7 Proz. Fe,	1553^0		Williams[514]) in Tammanns Laboratorium
0,3 Proz. Cr_2O_3 + SiO_2	1547^0		Lewkonja[545b]) in Tammanns Laboratorium
	1550^0		Hindrichs[537]) in Tammanns Laboratorium
98—99 Proz. Cr . .	1489^0	Opt. Pyrometer	Burgess[538])
	1514^0	„ „	Ruff, Goecke[1182])
98 Proz. Kahlbaum	1513^0 bis 1536^0	Opt. Mikropyrometer	Burgess, Waltenberg[1259])
Goldschmidt	1514^0 bis 1524^0		

Die Messung von Ruff und Goecke, bei der das Metall im Kohlerohr-Vakuumofen (auf Kohle) geschmolzen wurde, hat wegen der wahrscheinlichen Carbidbildung wenig Gewicht; ebenso die vorläufige Zahl von Burgess. Tammann (Privatmitteilung) betrachtet 1550^0 als wahrscheinlichsten Wert und meint, die niedrigeren Zahlen seien als Schmelzpunkte instabiler Formen zu betrachten oder durch Verunreinigungen bedingt. Trifft die letzte Annahme zu, so würde sich nach Burgess und Waltenberg der Schmelzpunkt von ganz reinem Chrom zu 1560^0 ergeben; doch muß auch die Möglichkeit erwogen werden, daß Oxyde — wie in anderen Fällen — den Schmelzpunkt erhöhen, und dann wäre 1520^0 der zuverlässigste Wert.

Moissan[488]) konnte im elektrischen Lichtbogenofen das Chrom auch zum Sieden und Destillieren bringen; im luftleeren Raum beobachteten sowohl Kahlbaum[322]) wie Tiede und Birnbräuer[1307]) starke Verflüchtigung des Metalles (Destillation) bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Den Siedepunkt bei Atmosphärendruck bestimmte Greenwood[551, 1218]) mit Wanners Pyrometer zu 2200^0.

Die optischen Konstanten des Chroms (k = Absorptionsindex, n = Brechungsindex, R = Reflexionsvermögen; über ihren Zusammenhang siehe Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch-chemische Tabellen 1912, S. 966) sind mehrfach bestimmt worden. v. Wartenberg[1141c]) fand nach Voigt-Drudes Spiegelmethode für gelbes Licht ($\lambda = 579\,\mu\mu$):

$$n = 2{,}97 \qquad k = 4{,}85 \qquad R = 69{,}7 \text{ Proz.}$$

Fréedericksz[1183]) gibt die folgende Tabelle:

λ ($\mu\mu$)	k	n	λ ($\mu\mu$)	k	n	λ ($\mu\mu$)	k	n
257	3,69	1,641	361	3,21	1,530	502	4,55	2,928
275	3,10	1,268	398	3,66	1,720	508	4,70	3,063
298	2,68	1,205	415	4,04	1,895	533	4,85	3,452
325	2,91	1,259	444	4,44	2,303	588	4,52	3,591
340	2,96	1,259	468	4,63	2,466	668	4,30	3,281
347	3,01	1,422	480	4,75	2,654	—	—	—

Das Reflexionsvermögen fand dieser Autor je nach der Wellenlänge zwischen 60 und 72 Proz.

Wegen einer Änderung der optischen Eigenschaften des Chroms beim Übergang vom aktiven in den passiven Zustand vgl. S. 39.

Über das Emissionsspektrum des Chroms und seiner Verbindungen vgl. den allgemeinen Teil; erwähnt seien hier nur neuere Messungen von Eder und Valenta[1148]) und de Gramont[1220]) über das Spektrum selbst, sowie von King, Babcock, Purvis[1147]) und Lüttig[1219]) über den

Zeemaneffekt im Chromspektrum. Die Absorptionsspektra werden bei den einzelnen Verbindungen besprochen werden.

Das Röntgenspektrum des Chroms ist zuerst von Moseley[1261]) auf photographischem Wege untersucht worden; später haben Siegbahn und Stenström[1364]) nach demselben Verfahren sehr sorgfältig die Messungen wiederholt. Sie fanden für die K-Reihe — die L-Reihe konnte bisher noch nicht gemessen werden — die folgenden Linien [in der Bezeichnungsweise von Sommerfeld-Wagner, Phys. Zeitschr. 18 (1917), 417]:

	γ	β	α	α'
$\lambda \cdot 10^8$ cm =	2,069	2,079	2,284	2,288

Moseleys Werte liegen alle um etwa 1 Proz. höher. Aus dem Röntgenspektrum folgt für die Ordnungszahl des Chroms im periodischen System der richtige Wert 24 vor Mn(25), Fe(26) usw. Den relativen Atom-Absorptionskoeffizienten des Chroms für Röntgenstrahlen — gemessen an Lösungen von Chromchlorid — fand Ericson-Aurén[1387]) zu 24,1 bezogen auf Wasser = 1.

Für das elektrische Leitvermögen des Chroms — gemessen an zusammengepreßtem Metallpulver — fand Shukow[1149]) bei 0^0 $38{,}5 \cdot 10^4$ rec. Ohm/ccm. Für das Nitrid, das er als feste Lösung von Stickstoff in Metall auffaßt, ergaben sich Werte von 15,4 bis $12{,}8 \cdot 10^4$ rec. Ohm/ccm.

Ferromagnetismus zeigt Chrom nach Glatzel[266]) und Moissan[280]) nicht. Es ist paramagnetisch und seine magnetische Suszeptibilität $\varkappa_m$ (bezogen auf die Masseneinheit) beträgt nach Honda[1150]) $\varkappa \cdot 10^6 = +3{,}7$ bei 18^0 und + 4,2 bei 1100^0. Owen[1221]) fand an einem Metall mit 5,3 Promille Eisen $\varkappa_m \cdot 10^6\,(18^0) = +3{,}16$ bei einer Feldstärke von 26 Kilogauß, woraus für eine unendlich große Feldstärke $\varkappa \cdot 10^6\,(18^0) = +2{,}87$ extrapoliert wird. Nach Owen ist die Suszeptibilität von -170^0 bis $+500^0$ unveränderlich und ebenso fanden Weiß und Kamerlingh Onnes[1151]) bei der Temperatur des festen Wasserstoffs (14^0 abs.) keine wesentliche Zunahme dieser Größe.

Die thermochemischen Werte des Chroms werden bei den einzelnen Verbindungen mitgeteilt werden.

Geschmolzenes Chrom löst nach Aschermann[309]) viel Kohle, die sich beim Erstarren wieder als Graphit abscheidet. Über die Löslichkeit des Chroms in flüssigen und festen Metallen siehe unter „Chromlegierungen".

Gegen chemische Einflüsse ist das kompakte Chrom außerordentlich widerstandsfähig. Es oxydiert sich weder an trockener noch an feuchter Luft, und selbst bei ziemlich starker Erhitzung tritt nur eine unerhebliche Oxydation der Oberfläche ein. Erst im Sauerstoffgebläse verbrennt reines Chrom (zu Cr_2O_3) unter lebhaftem Funkensprühen; schwieriger noch verbrennt kohlehaltiges Metall [Moissan[280])]. Ähnlich widerstandsfähig ist es gegen andere Agentien in der Kälte. Erst bei erhöhter Temperatur wird es etwas reaktionsfähiger. So verwandeln sich z. B. Chromspäne bei 700^0 in Schwefeldampf unter Erglühen in Sulfid; in Schwefelwasserstoff geht die Reaktion bei 1200^0 vor sich. Auch Kohlendioxyd greift das Metall bei dieser Temperatur an unter Bildung von etwas kohlehaltigem Oxyd; ähnlich wirkt Kohlenoxyd unter Carburierung des Metalls*). Nach Charpy[552]) wird Chrom bei 1000^0 von CO in ein Gemisch von Kohle und Cr_2O_3 verwandelt.

*) Dies erklärt die Schwierigkeiten beim Entkohlen des Chroms (s. S. 26).

Mit Stickstoff, Kohle, Silicium, Bor und einigen Metallen bildet Chrom beim Erhitzen unmittelbar Verbindungen.

Beim Erhitzen in Chlorwasserstoff entsteht bei Rotglut kristallisiertes Chromochlorid[280]). Wässerige Chlorwasserstoffsäure löst das Metall langsam in der Kälte, schnell in der Hitze, und zwar — ceteris paribus — um so schwieriger, je reiner es ist[424]). (Die hierbei stattfindenden verwickelten Vorgänge werden unter „Chromosalze" S. 54 genau besprochen werden.) Ähnlich wie HCl verhalten sich auch HBr, HJ, HF, verdünnte H_2SO_4. Salpetersäure — auch rauchende — und Königswasser wirken weder in der Hitze noch in der Kälte*). Geschmolzenes Kaliumnitrat und -chlorat greifen das Metall bei dunkler Rotglut heftig an; von wasserfreiem Kaliumhydroxyd wird es bei 660° unter Ausschluß von Luft sehr langsam zu Chromat oxydiert, wobei Kalium und Wasserstoff auftritt [Le Blanc und Weyl[1222])], in Gegenwart von Luft erfolgt die Oxydation geschwinder.

2. Elektrolytisch aus wässeriger Lösung abgeschiedenes Chrom springt gern von der Unterlage in dünnen Blättchen ab; doch bilden sich auch dickere Schichten mit schaliger Struktur und traubige Gebilde sowie tannenzweigähnliche Kristallformen. Das Metall ist in dünner Schicht dem Silber, in dickerer dem Stahl ähnlich; es ist hart und spröde (Neumann[403])), doch soll das auf Kupfer elektrolytisch niedergeschlagene Metall weniger hart sein als das kompakte (Cowper-Coles[390])). Mit diesem zeigt es — abgesehen von den durch den Reinheitsgrad bedingten Unterschieden — im übrigen Übereinstimmung der Eigenschaften.

3. Pyrophorisches Chrom. Im Gegensatz zu dem sehr widerstandsfähigen kompakten und Elektrolyt-Chrom ist das durch Abdestillieren des Quecksilbers aus Chromamalgam unter 300° nach Férée[297]) dargestellte Metall höchst reaktionsfähig. Es entzündet sich ohne weiteres an der Luft (Pyrophor) und nimmt dabei unter Erglühen Sauerstoff und Stickstoff auf**). Ebenso absorbiert es unter Erglühen Stickstoffdioxyd und Schwefeldioxyd; auch beim Erhitzen im Stickstoffstrom glüht es — unter Nitridbildung — auf; ähnlich verhält es sich gegen CO und CO_2 beim schwachen Erhitzen. Bei höherer Temperatur verliert sich diese große chemische Aktivität des pyrophorischen Chroms, und es entsteht Metall von den gewöhnlichen Eigenschaften[297]).

4. „Schwammiges" Chrom. Wird Chrom durch starkes Erhitzen in flüssigem Kupfer gelöst und dieses nach dem Erkalten mit Salpetersäure entfernt, so hinterbleibt „schwammiges" Metall in feinen Fäden und Kristalliten von der Dichte $d_{17°} = 7{,}1$. Es unterscheidet sich von geschmolzenem Metall durch größere Reaktionsfähigkeit. Z. B. verbrennt es in der Flamme wie Zunder, reagiert bei 300° lebhaft mit Sauerstoff, bei heller Rotglut auch mit Stickstoff. Gegen Säuren verhält es sich wie kompaktes Metall [Binet du Jasonneix[515])].

Elektromotorisches Verhalten des Chroms, Passivität.

Trotzdem das metallische Chrom seit langer Zeit bekannt war, hat man mit der Untersuchung seiner elektromotorischen Eigenschaften erst begonnen, nachdem man auf aluminothermischem Wege größere Mengen kompakten Metalls herstellen konnte. Es war Hittorf, der in mehreren umfangreichen

*) Die Erklärung für die Wirkungen der Säuren siehe unter „Passivität".

**) Ein bei etwa 350° bereitetes Metall fängt erst bei schwachem Erhitzen Feuer.

Untersuchungen[331, 339, 391]) das elektromotorische Verhalten des Chroms eingehend erforschte, so eingehend, daß dem Gesamtbilde von anderen nur Einzelheiten eingefügt werden konnten. Die folgenden Angaben sind alle — soweit nicht anderes angegeben — auf Hittorf zurückzuführen.

Das Hauptergebnis der Hittorfschen Untersuchungen war, daß das Chrom keinen fest bestimmten Platz in der Spannungsreihe einnimmt, also keinen konstanten Lösungsdruck besitzt, daß diese Größe vielmehr — und natürlich auch alle damit zusammenhängenden Eigenschaften — in ziemlich weiten Grenzen, je nach der Behandlung, veränderlich ist.

Ein ähnliches Verhalten kannte man bereits seit langer Zeit beim Eisen, das aus seinem gewöhnlichen (aktiven) Zustande durch geeignete Reagentien in den „passiven" Zustand übergeführt werden kann, in dem es sich wie ein Edelmetall verhält. Hittorfs Untersuchungen lenkten wieder die allgemeine Aufmerksamkeit auf dies Problem der „Passivität", und weitere Forschungen zeigten dann, daß eine größere Reihe von Metallen — z. B. Ni, Co, Nb, Vd, Mo, W, Ru, Mn — sich in der Hauptsache dem Chrom und Eisen analog verhalten, wodurch zwar diese Elemente ihre Sonderstellung verlieren, das Problem aber erheblich an Bedeutung gewinnt.

Durch die älteren Untersuchungen am Eisen war man zu der Anschauung gekommen, daß dies Metall in zwei verschiedenen Zuständen, dem „aktiven" und dem „passiven" auftrete, die aber beide an sich vollkommen bestimmt und relativ unveränderlich seien. Diese Ausdrucksweise wurde auch auf das Chrom übertragen, obwohl man bald erkannte, daß dies Metall zwischen einem extrem aktiven Zustand, in dem es sich etwa wie Zink verhält, und einem extrem passiven Zustand, in dem es dem Platin ähnelt, kontinuierlich alle möglichen Zwischenzustände annehmen kann. Man spricht deswegen auch jetzt noch von „aktivem" und „passivem" Chrom und bezeichnet damit einen Zustand, der sich überwiegend der einen oder anderen Grenze nähert, die allerdings auch nicht sicher zu definieren ist.

Um den Grad der Aktivität und Passivität zahlenmäßig zu kennzeichnen, benutzten Muthmann und Fraunberger[452]) den Potentialsprung zwischen Chrom und einer n-Kaliumchloridlösung, gemessen gegen die Normal-Calomelelektrode. Diese Werte sind im folgenden auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode = 0 umgerechnet, wobei sich das Vorzeichen auf die Ladung des Metalls bezieht. Das aktivste Material, das Muthmann und Fraunberger herstellen konnten, hatte $\varepsilon_h = -0{,}63$, während das passivste $\varepsilon_h = +1{,}19$ V. zeigte. Frisch aus einem Schmelzblock herausgeschlagene Spaltstücke gaben Potentiale von — 0,04, + 0,15, + 0,08 V. (Luftpotentiale, s. unten), während andererseits frisches Elektrolytchrom nach Neumann[403]) stark aktiv ist.

Der wechselnde elektromotorische Zustand des Chroms erstreckt sich nun (nach bestimmter Vorbehandlung) nach Muthmann und Fraunberger[452]) nicht homogen durch seine ganze Masse, sondern beschränkt sich auf die Oberfläche und ist auch dort streng lokalisiert. Dies ergibt sich daraus, daß bei mechanischer Reinigung passiver Chromstücke (Abschmirgeln) starke Änderung des Potentials nach der aktiven Seite stattfindet. Weiterhin zeigte z. B. ein Chromstück von 2,5 cm Länge an einem Ende (a) $\varepsilon_h = -0{,}03$, am anderen Ende (b) $\varepsilon_h = +0{,}03$; nach gleichmäßigem Aktivieren hatten die Enden a $\varepsilon_h = -0{,}17$ V. und b $\varepsilon_h = -0{,}07$, während darauf gleichmäßiges Passivieren zu den Werten — 0,12 und + 0,02 führte. Aktivierung und Passivierung wirken demnach auch örtlich verschieden. Auch Rathert[1310]) be-

obachtete wesentliche Potentialänderungen beim Schmirgeln; ein an Luft geschmirgeltes Chromstück zeigte sofort (in 0,1 norm. H_2SO_4) $\varepsilon_h = +0{,}26$, nach längerem Liegen an der Luft aber $+0{,}37$; das in Wasserstoff geschmirgelte Metall dagegen hatte sofort nur $\varepsilon_h = -0{,}054$ und stieg dann in 3 Minuten (in der Flüssigkeit) auf $+0{,}071$. Bei einem anderen Versuch wurde das Potential in 1-norm. $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung gemessen; es ergab sich nach dem Schmirgeln (sofort gemessen)

	ε_h
in Wasserstoff	$+0{,}0487$
in Stickstoff	$+0{,}141$
in Luft	$+0{,}254$.

Der durch ein bestimmtes Mittel erzeugte elektromotorische Zustand ist nicht dauernd haltbar, sondern verschiebt sich — sobald die wirkende Ursache aufhört — mehr oder weniger schnell in dem Sinne, daß das Metall einen mittleren, jedoch mehr nach der aktiven Seite hin liegenden Zustand (Luftpotential) annimmt. Über die Ursache dieses Verhaltens siehe unten.

Die Passivierung des Chroms kann auf rein chemischem Wege ganz allgemein durch Oxydationsmittel erfolgen; so wirken passivierend Lösungen von Chlor, Brom, konzentrierter Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure, Kaliumpermanganat, Jod-Jodkalium, Kaliumferricyanid, Eisenchlorid, Luftsauerstoff, ferner nach Bernoulli[453]) eine Lösung von Chinon in Benzol. Die Wirkung tritt um so schneller ein, je konzentrierter die Lösungen sind. Auflösung des Chroms findet dabei nicht statt. Den höchsten Grad der Passivität ($\varepsilon_h = +1{,}19$ in n-KCl-Lösung) erreichten Muthmann und Fraunberger mit konzentrierter Chromsäurelösung. Von passivierenden Mitteln muß besonders der Sauerstoff hervorgehoben werden, weil dieser es ist, der — nach Muthmann und Fraunberger — das Potential des an der Luft liegenden Chrommetalls schließlich bestimmt, indem er es von den Grenzen zu einem mittleren Zustande führt, wo es das „Luftpotential" (ε_h etwa $= -0{,}03$ bis $+0{,}12$ V.) zeigt. Diese Sauerstoffwirkung erschwert die Herstellung stark aktiver Präparate sehr.

Mit Hilfe der Elektrizität wird die Passivierung erreicht, wenn man das Chrom als Anode eines hinreichend starken Stromes schaltet. Das so erzeugte passive Chrom zeichnet sich durch große Beständigkeit aus. Die zur Passivierung erforderliche Stromstärke („kritische Stromstärke") hängt von Natur, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten ab, natürlich muß sie um so höher sein, je größer die aktivierende Kraft des Elektrolyten ist. Bisweilen reicht der schwache Eigenstrom einer galvanischen Kette mit sich lösender Chromanode aus, Passivierung, d. h. Aufhören des Stromes zu bewirken.

Von Alvarez[548]) sind einige Messungen der „kritischen Stromstärke" i_k in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ausgeführt worden:

H_2SO_4 g-Äq./l	i_k	HCl g-Äq./l	i_k
5	0,098	2,8	0,35
2,5	0,092	1,4	0,15
1,25	0,065	0,7	0,085
0,6	0,046	0,35	0,045
0,3	0 039	0,175	,034
0,15	0,028		
0,075	0,018		

Genauere Messungen über die Änderungen des Potentials einer Chromanode mit der anodischen Polarisationsspannung hat Fredenhagen[534]) mitgeteilt; von seinen Zahlen möge eine Auswahl folgen:

Chrom in norm.-H_2SO_4 bei 18°.

Polarisationsspannung	Zeit nach Beginn des Versuches Min.	Polarisationsstrom Amp. · 10^{-6}	Potential der Chromanode ε_h
0	—	—	+ 0,160
0,1	3	14	+ 0,660
0,2	7	1,4	+ 0,826
0,4	9	2,0	+ 1,021
0,54	13	3,8	+ 1,154
0,6	16	6,0	+ 1,200
0,75	19	11	+ 1,221
0,82	21	24	+ 1,239

Chrom in norm.-H_2SO_4 bei 65°.

Polarisationsspannung	Zeit nach Beginn des Versuches Min.	Polarisationsstrom Amp. · 10^{-5}	Potential der Chromanode ε_h
0	—	—	— 0,480
		abwärts bis	
0,1	2	100	+ 0,550
0,3	4	4,0	+ 0,980
0,5	6	8,9	+ 1,136
0,7	10	34	+ 1,190
0,8	12	61	+ 1,203
0,9	14	75	+ 1,207
1,0	15	81	+ 1,208

Erhebliche Passivität wird demnach schon durch sehr geringe Polarisationsspannungen hervorgerufen, und zwar steigt das Anodenpotential ziemlich kontinuierlich — abweichend von Fe und Ni — mit steigender Polarisationsspannung. Bei $\varepsilon_h = +1{,}2$ (18°) und + 1,1 (65°) beginnt erhöhte Chromatbildung, worauf dann eine beträchtliche Steigerung des Polarisationsstromes eintritt. Bei dessen Unterbrechung wird schließlich das Luftpotential $\varepsilon_h = +0{,}67$ erreicht, das lange konstant bleibt. Ein oberflächlich (durch Glühen) oxydiertes Chrom zeigte auch bei + 1,9 Volt noch keine Chromatbildung[534]).

Die von Rathert[1310]) ausgeführten Messungen über die zur Passivierung aktiven Chroms erforderlichen anodischen Polarisationsspannungen — die eine ziemlich scharfe Grenze des Überganges passiv → aktiv (Wasserstoffentwicklung am Chrom) ergaben — sind nach Flade[1311]) infolge fehlerhafter Versuchsanordnung nicht richtig.

Die Aktivierung des Chroms auf chemischem Wege erfolgt durch Einwirkung von Lösungen der starken Säuren HCl, HBr, HJ, HF, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, H_2SiF_6. Je verdünnter die Säuren sind, um so höhere Temperaturen sind zur Aktivierung erforderlich, die sich durch mehr oder weniger kräftige Wasserstoffentwicklung (unter Bildung von Chromosalz*) zu erkennen gibt.

*) Siehe unten.

Wie die Säuren wirken auch bei hinreichend erhöhter Temperatur die Lösungen der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle, natürlich ohne Wasserstoffentwicklung und Auflösung. Bei Erhöhung der Temperatur schreitet in allen Fällen die Aktivierung stetig fort; je verdünnter die aktivierenden Lösungen sind, um so höher liegt die Temperatur, bei der erhebliche Steigerung der Aktivität eintritt. Nicht aktivierend wirken bei 100° Lösungen von KBr, $CuCl_2$, $PdCl_2$. Besonders stark und dauernd aktivierend wirken alle geschmolzenen Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride. Nach Bernoulli[453]) aktivieren auch Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen beim Erhitzen das Chrom.

Aktivierung auf elektrischem Wege erfolgt immer, wenn sich Chrom in beliebigen Lösungen als Kathode eines hinreichend starken Stromes befindet. Selbst die sonst bei allen Temperaturen indifferenten Säuren — Ameisen-, Phosphor- und Zitronensäure — vermögen unter diesen Umständen das Metall als Chromosalz zu lösen*). Die zur Aktivierung erforderliche Stromdichte ist um so größer, je verdünnter die Lösung, je tiefer die Temperatur, d. h. je stärker passivierend der Elektrolyt selbst ist. Eine elektrische Wirkung (Lokalstrom) ist auch die Ursache für die durch Berührung des Chroms unter einer Lösung mit Eisen, Zink, Cadmium auftretende Aktivität. Die kathodische Aktivierung hat die starke Aktivität des elektrolytisch abgeschiedenen Chroms zur Folge**). Die stärkste Aktivierung, $\varepsilon_h = -0{,}63$, erzielten Muthmann und Fraunberger[452]) bei kathodischer Polarisation von Chrom mit 0,5 Amp. in einer mit flüssiger Luft gekühlten, sehr konzentrierten Kaliumhydroxydlösung.

Eigenschaften des aktiven Chroms. Wie bereits erwähnt, steht das aktive Chrom in seinem chemischen und elektromotorischen Verhalten zwischen Zink und Cadmium. Gegen Wasser ist es indifferent, in starken Säuren löst es sich ohne weiteres und dauernd zu Chromosalzen, in schwachen jedoch nur als Kathode eines Stromes. Es reduziert geschmolzenes Cadmiumchlorid, -bromid und -jodid, die Chloride von Kupfer (Cu), Silber und Blei sowie heiße Lösungen der Chloride von Kupfer, Gold, Palladium und Platin. (Die Lösungen dieser Salze wirken passivierend.) Als Anode eines hinreichend schwachen — nicht passivierenden! — Stromes löst sich aktives Chrom in gelösten oder geschmolzenen Elektrolyten zu Chromosalzen nach dem Faradayschen Gesetz (1 Ag = $^1/_2$ Cr)***). Da nun aber in jedem Falle der Strom passivierende Tendenz hat, der unter Umständen der Elektrolyt entgegenwirkt, so wird es von Stromdichte, Natur und Konzentration des Elektrolyten und der Temperatur abhängen, ob eine dauernde Elektrolyse unter diesen Umständen möglich ist oder ob Passivierung eintritt†). Es liegen über diese Frage zahlreiche qualitative Versuche von Hittorf vor, von denen besonders das Ergebnis bemerkenswert ist, daß Sauerstoffsalze (Sulfate, Oxalate, Nitrate) die Passivierung durch den Strom nicht verhindern können.

---

*) Nach Rathert[1310]) tritt Aktivität (Wasserstoffentwicklung) ein, wenn in 0,1-n-H_2SO_4 bei kathodischer Polarisation ε_h bis $-0{,}28$ V. gesunken ist; Flade[1311]) konnte dagegen zeigen, daß selbst ein bis zu schwacher Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiertes passives Chrom noch passiv bleiben kann und erst aktiv wird, wenn $\varepsilon_h = -0{,}33$ V. erreicht ist.

**) Über die Aktivierung von Chromschichten durch hineindiffundierenden Wasserstoff vgl. Rathert[1310]).

***) Siehe Anmerkung ** S. 40.

†) Siehe hierzu die Messungen von Fredenhagen (S. 37).

Über die Lichtreflexion an aktivem Chrom siehe unten.

Als Potential von aktivem Chrom können nur die negativsten der beobachteten Werte in Betracht kommen, da alle anderen bereits Passivierung anzeigen. Muthmann und Fraunberger[452]) fanden für Chrom (aktiv) in n-KCl-Lösung $\varepsilon_h = -0{,}63$ als äußersten Wert (Darstellung dieser Probe siehe S. 38). Neumann[403]) fand folgende Potentiale an — stark aktivem — Elektrolytchrom, das frisch niedergeschlagen oder in Salzsäure oder Chlorzink aktiviert war (und ebenso an nicht zu chromarmem Chromamalgam) in — wohl äquivalent-normalen — Chromsalzlösungen:

Chromisulfat	$\varepsilon_h = -0{,}535$
Chromichlorid	$\varepsilon_h = -0{,}518$
Chromiacetat	$\varepsilon_h = -0{,}516$.

Rathert[1310]) bestimmte an Elektrolytchrom, auf Platin niedergeschlagen, in 1-n-$Cr_2(SO_4)_3$ $\varepsilon_h = -0{,}395$, in 0,1-n-H_2SO_4 $\varepsilon_h = -0{,}491$.

Nimmt man an, daß es sich bei den Messungen von Neumann um ein nahezu völlig aktiviertes Chrommetall und um annähernd reversible Potentiale gehandelt hat, und berücksichtigt man, daß in den Normallösungen der Chromisalze wegen der komplexen Konstitution dieser Salzlösungen der Gehalt an einfachem Chromi-Ion sicherlich nur einen Bruchteil des gesamten Chromgehalts ausmacht, also in Lösungen, die 1 Mol $Cr^{\cdots}$ im Liter enthalten, das Potential um einige Zentivolt edler sein muß, so kann man das Normalpotential von $Cr|Cr^{\cdots}$ auf $\varepsilon_h = -0{,}5$ Volt schätzen (Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte, 1911, S. 199).

Hieraus und aus dem Reduktionspotential des Chromo-Ions (siehe S. 50) $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots}$ $\varepsilon_h = -0{,}4$ berechnet sich das Potential des aktiven Chrommetalls gegen eine Normallösung von Chromo-Ion zu $Cr|Cr^{\cdot\cdot}$ $\varepsilon_h = -0{,}6$.

Natürlich sind diese Zahlen nur als Näherungswerte anzusehen, sie zeigen aber, daß das (aktive) Chrom in der elektrochemischen Spannungsreihe zwischen dem etwas unedleren Zink (— 0,76) und dem etwas edleren Eisen (— 0,43) steht.

Als maximale EK des Elements Cr (akt.) | HCl ‖ H_2CrO_4 (konz.) | Pt erhielt Hittorf 1,9 Volt (Cd an Stelle von Cr gab 1,79 Volt).

Die Zersetzungsspannung einer 5-n-Chromisulfatlösung ist 1,89 Volt, die einer 8-n-Chromichloridlösung 1,685 Volt.

Eigenschaften des passiven Chroms. Abgesehen vom elektromotorischen Verhalten ist das passive Chrom in fast allen physikalischen Eigenschaften dem aktiven gleich, nur in bezug auf das Reflexionsvermögen scheint ein Unterschied zu bestehen*). Im Hinblick auf die Theorie der Passivität hat Michéli[392]) die Konstanten der Lichtreflexion an beiden Chromsorten gemessen, konnte aber keine Unterschiede finden. Bernoulli[453, 454]) dagegen erhielt für aktives und passives Metall verschiedene Werte der Reflexionskonstanten, wie die folgende Tabelle zeigt, in der der Zustand des untersuchten Metalles unter E durch die EK des Elements Cr | NH_4NO_3 lsg. | Pt charakterisiert ist, und H den „Haupteinfallswinkel", A das „Hauptazimut" bedeuten:

*) Vielleicht ist auch beim Chrom — ebenso wie beim Eisen — der photoelektrische Effekt des aktiven und passiven Metalls verschieden (vgl. Bennett u. Burnham[1365]).

Zustand des Chroms	E Volt	H	A
passiv	— 0,055	71° 23′	34° 37′
aktiv	— 0,246	78° 24′	31° 50′
passiv	+ 0,015	68° 48′	36° 03′
aktiv	— 0,285	75° 38′	32° 43′ usw.

Hieraus wird auf die Existenz einer Deckschicht (vgl. S. 42) auf passivem Chrom geschlossen. Michélis abweichende Ergebnisse sollen durch die Art der Passivierung mit Salpetersäure bedingt sein, welche Anomalien — infolge Gasabsorption — hervorruft.

In chemischer Beziehung verhält sich das passive Chrom wie ein Edelmetall; es löst sich in keiner Säure, besonders nicht in HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, ist indifferent gegen neutrale Lösungen der Salze von Eisen, Cadmium, Nickel, Kupfer, Silber, Quecksilber — selbst in der Siedehitze — und reduziert weder Goldchlorid noch die Chloride von Platin und Palladium.

Elektromotorisch ist es edler als Kupfer, Silber und Quecksilber; das edelste Potential, das Muthmann und Fraunberger[452]) mit Hilfe konzentrierter Chromsäure erreichen konnten, war $\varepsilon_h = + 1{,}19$ V. in n-KCl-Lösung. Potentiale bis + 0,92 V. treten sehr häufig auf.

Am besten wird das passive Chrom charakterisiert durch sein Verhalten bei anodischer Polarisation. Es löst sich unter diesen Umständen in den meisten Fällen zu Chromsäure*) — seiner höchsten stabilen Oxydationsstufe — und zwar entsprechend dem Faradayschen Gesetz (1 Ag = $^1/_6$ Cr)**). Die zur Auflösung des passiven Chroms als Chromsäure erforderliche Anodenspannung beträgt nach Luther[404]) etwa $\varepsilon_h = + 0{,}6$ V. Für die Bildung der Chromsäure (unter gleichzeitiger kathodischer Entwicklung von H_2 aus saurer Lösung) ist also Zuführung von Energie erforderlich.

Der Mechanismus der Chromsäurebildung ist so zu deuten, daß — bei hinreichend hohem anodischen Potential — sechswertige Chromionen in Lösung gehen, die sich sofort im Sinne der Gleichung $Cr^{\cdots\cdots} + 8\,OH' \rightarrow CrO_4'' + 4\,H_2O$ umsetzen, also im ganzen: $Cr + 4\,H_2O + 6 \oplus \rightarrow CrO_4'' + 8\,H^{\cdot}$. In Verbindung mit der kathodischen Wasserstoffentwickelung entspricht der Gesamtvorgang im Element der Gleichung: $Cr + 4\,H_2O \rightarrow H_2CrO_4 + 3\,H_2$.

Eine Störung der anodischen Auflösung des Chroms findet nur statt, wenn stark aktivierende Elektrolyte (siehe oben), besonders bei höherer Temperatur, vorhanden sind, wie ja leicht verständlich ist. In bestimmten Elektrolyten — Jodiden, Rhodaniden, Ferri- und Ferrocyaniden — findet an anodisch polarisiertem passiven Chrom jedoch überhaupt keine Chromsäurebildung statt; das Metall verhält sich wie eine unangreifbare Elektrode.

Die wechselseitigen Umwandlungen. Bereits mehrfach ist darauf hingewiesen worden, daß „Aktivität" und „Passivität" nur Grenzzustände sind, die mehr oder weniger schnell aufhören, wenn die Bedingungen, die zu ihrer Erzeugung dienten, nicht mehr vorhanden sind. Dies veran-

---

*) Eisen löst sich nicht! Über gleiches Verhalten beim Chrom siehe oben.

**) Kuessner[1152]) fand, daß die bei anodischer Elektrolyse von passivem Chrom gelöste Metallmenge etwas größer ist, als dem Faradayschen Gesetz entspricht, während andererseits von aktivem Chrom oft wesentlich weniger sich löst, als die Theorie für $Cr^{\cdot\cdot}$ fordert. Er nimmt daher an, daß in beiden Fällen sowohl $Cr^{\cdot\cdot}$ wie Cr^{VI} gebildet werden, aber in sehr stark mit den Bedingungen wechselndem Verhältnis.

schaulicht eine Messungsreihe von Grave[1184]). Chrom wurde in 0,01-n-KOH anodisch polarisiert; es zeigte (nach Wegnahme der Polarisationsspannung)

nach . . .	0	1/3	1	2	5	12 Minuten
das Potential	+ 1,895	1,176	1,084	1,049	0,981	0,925 Volt.

Die Veredlung stark aktiven Chroms in n-$Cr_2(SO_4)_3$ läßt sich an folgenden Zahlen Ratherts[1310]) erkennen:

Min. nach Eintauchen	0	2	7	23	53	73
ε_h	— 0,395	0,359	0,302	0,209	0,154	0,129 V.

Bleibt also aktives oder passives Chrom sich selbst überlassen, so nimmt es einen „mittleren" Zustand an, in dem man es gewöhnlich antrifft. Dies Verhalten ist nach Muthmann und Fraunberger[452]) so zu verstehen, daß das Chrom in jedem Medium, in dem es sich befindet — also auch in Luft — bei genügend langer Einwirkung ein bestimmtes, nur vom Medium abhängiges Potential annimmt. Beim Liegen an der Luft müßte Chrom also schließlich immer das „Luftpotential" zeigen. Diese Auffassung ist einleuchtend und hat sich qualitativ vielfach bestätigt gefunden, bedarf aber noch des quantitativen Beweises.

Im allgemeinen erfolgen die Umwandlungen zwischen den Grenzzuständen ziemlich langsam, wenn nicht stark wirkende Mittel verwendet werden, wozu auch die elektrische Polarisation gehört. Erniedrigung der Temperatur verlangsamt die Umwandlung in beiden Richtungen, so daß in flüssiger Luft — die selbst nicht wirksam ist — aktives und passives Chrom verhältnismäßig unveränderlich sind.

Die kräftige Wirkung des elektrischen Stromes erklärt auch die von Hittorf sehr eingehend untersuchte Erscheinung, daß in gewissen galvanischen Elementen mit Chrom als Lösungsanode (z. B. Cr | NaCl ‖ H_2CrO_4 | Pt) die EK sich schnell ändert. Der — vom eingeschalteten Widerstand abhängige — Eigenstrom des Elements passiviert die Chromanode, die im stromlosen Zustande wieder ein dem Elektrolyten entsprechendes „aktives" Potential annimmt. Die Geschwindigkeit der Umwandlungen in galvanischen Kombinationen erschwert die genaue Bestimmung der Chrompotentiale.

Ein auch für die Theorie der Erscheinung bemerkenswerter Umstand ist es, daß der Grad der Beständigkeit der Grenzzustände — also die Umwandlungsgeschwindigkeit — nicht nur von der Art, sondern auch von der Dauer der Behandlung mit den Reagentien abhängig ist. Ein anodisch passiviertes Chrom bewahrt seine Passivität um so besser, je länger und stärker der passivierende Strom, je tiefer die Temperatur ist. Die anodisch erzeugte Passivität ist auch haltbarer als die chemisch erzeugte. Umgekehrt ist kathodische Aktivierung weniger haltbar als die durch rein chemische Mittel hergestellte, und von diesen ist wieder die beständigste die durch längeres Schmelzen mit Zinkchlorid oder Kalium-Natriumchlorid hervorgerufene Aktivität. Eine verständliche Erklärung dieser Tatsachen erscheint möglich auf Grund der neueren Anschauungen über das Wesen der Passivität (siehe S. 42).

Die Bildung von Chromi-Ion. Das aktive Chrom löst sich zu $Cr^{\cdot\cdot}$, das passive zu CrO_4'', die in ihren Salzen so beständige Verbindungsstufe $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ wird direkt aus Metall nur unter besonderen Umständen gebildet. Bei Elektrolyse einer absolut alkoholischen Zinkchloridlösung mit Chromanode beobachtete Hittorf die Entstehung von grünem Chromichlorid, während das Metall in einer alkoholischen Jodidlösung keinen Gewichtsverlust erlitt. Die

Bildung von Chromichlorid steht wohl im Zusammenhang mit der Tatsache, daß sich das Metall in alkoholischer Salzsäure stets zur dreiwertigen Stufe löst*). Chromiverbindungen erhielt Hittorf auch bei der anodischen Lösung oberflächlich oxydierter Chromstücke, und ganz auffälligerweise aus einer abnorm aktiven Chromprobe, die ihre Aktivität mehrere Tage als Anode beibehielt, dabei aber dauernd in Kaliumchloridlösung $Cr^{\cdots}$ lieferte. Welche Umstände die Bildung dieser Ionenart bedingen, ist noch nicht zu erkennen.

Das Wesen der Passivität beim Chrom. Es wurde bisher unterlassen, die verschiedenen Erklärungsversuche, die ein Verständnis der beschriebenen Erscheinungen ermöglichen sollen, heranzuziehen; dies geschah hauptsächlich aus dem Grunde, weil eine allgemeine Theorie der Passivität nur mit Rücksicht auf alle passivierbaren Metalle gegeben werden kann. Hier seien nur einige Punkte erwähnt, die sich besonders auf das Chrom beziehen.

Die von Faraday für die Passivität des Eisens erdachte „Oxydhauttheorie" wird von Hittorf auch für das Chrom erwogen, aber dann verworfen, weil einerseits Passivität in Fällen eintritt, wo Oxydbildung sehr unwahrscheinlich ist, und weil andererseits der kontinuierliche Übergang zwischen beiden Grenzen durch diese Theorie nicht erklärlich ist. Auch Bernoullis[453, 454]) optische Messungen, die auf die Existenz einer Oberflächenschicht deuten (Chromichromat nach Bernoulli) sind nicht für Faradays Ansicht beweisend. Und ebensowenig scheint die von Bennett und Burnham[1365]) erdachte Annahme einer „durch Adsorption am Metall beständig gemachten Schicht eines höheren Oxyds", die auch auf Chrom angewandt wird, die vorhandenen Schwierigkeiten hinwegzuräumen.

Hittorf selbst erklärt — besser umschreibt — die Passivität durch Annahme eines „Zwangszustandes" der Molekel, der unter bestimmten Bedingungen entstehe, sich aber dann langsam und stetig verliere. Es wären gewissermaßen zwei allotrope Modifikationen des Chroms anzunehmen, die sich in allen Verhältnissen mischen und wechselseitiger Umwandlungen (bis zu Gleichgewichten?) fähig sind.

Hiergegen spricht die Abhängigkeit des Zustandes vom Medium, die nach Muthmann und Fraunberger[454]) am besten zu erklären ist durch eine oberflächliche Beladung des Chroms mit Sauerstoff, der sich in Form eines instabilen Oxyds löst und die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles (als negativer Katalysator) vermindert. Hiernach würde also ganz reines (sauerstoffreies) Chrom dem höchst aktiven Metall entsprechen, während durch Sauerstoffbeladung im Metall dessen Potential und damit die anderen Eigenschaften nach der passiven Seite verschoben würden. Passives Chrom wäre demnach eine Legierung oder feste Lösung von Chrom mit einem instabilen Oxyd, deren Potential um so edler ist, je größer die Sauerstoffbeladung. Für diese Anschauung, die im einzelnen noch vieler Abänderungen fähig ist, hat sich Fredenhagen[534]) auf Grund seiner oben (S. 37) angeführten Versuche sehr entschieden ausgesprochen; auch Flade[1311]) schließt sich ihr im allgemeinen an, und ebenso wird sie von Foerster [Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. (1915), S. 367] der allgemeinen Theorie der Passivität zugrunde gelegt. In der Tat erscheint sie geeignet, sämtliche oben beschriebenen Erscheinungen zu erklären, insbesondere die Abhängigkeit des Chrompotentials vom Medium, seine erzwungenen uud freiwilligen Ände-

*) Siehe Chromichlorid S. 86.

rungen, die Unterschiede in der Beständigkeit der verschiedenen Zustände usw. Nähere Angaben hierüber findet man in der angeführten Schrift Foersters.

Trotz ihrer unverkennbaren Vorzüge hat die Sauerstoffbeladungstheorie keine allgemeine Anerkennung gefunden; von G. C. Schmidt[1309]) und seinen Schülern Adler[1223]), Grave[1184]) und Rathert[1310]) wird vielmehr die gegensätzliche Meinung vertreten, daß den vollkommen reinen Metallen der passive Zustand entspreche und die Aktivierung durch Beladung mit Wasserstoff zustandekomme, der die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls katalytisch beschleunige. Den Beweis hierfür sollten die angeführten Experimentaluntersuchungen erbringen, die in der Tat auch einige beachtenswerte neue Gesichtspunkte aufweisen. Auch nach dieser Theorie scheinen sich die meisten beim Chrom beobachteten Erscheinungen ziemlich ungezwungen erklären zu lassen. Bei den sehr ausführlichen Erörterungen zwischen den Anhängern der „Sauerstoff"- und „Wasserstoff"-Theorie, die 1914 abgebrochen wurden, ist es zu einer Einigung oder zu einem entscheidenden Siege nicht gekommen, weil bei der Deutung und Bewertung der beigebrachten Versuchsergebnisse dem subjektiven Ermessen immerhin noch ein ziemlich weiter Spielraum bleibt und selbst der objektive Tatbestand noch keinesfalls überall sichergestellt ist. Man wird also beide Theorien benutzen können, bis die eine von ihnen am Widerspruch mit den Tatsachen zugrunde geht.

Auf die Theorien der Passivität von W. Müller[455]) und Sackur[456]) sei hier nur hingewiesen.

Die Passivitätserscheinungen am Chrom haben Morgan und Duff[401]) veranlaßt, eine mit diesem Metall ausgestattete Zelle zur Gleichrichtung von Wechselströmen zu empfehlen. Sie fanden nämlich, daß in einer Zelle: Chromanode | H_2SO_4 | Pt bei langsamer Stromsteigerung bis 75 V. kein Strom hindurchgeht. Geht aber der Strom nach zu schneller Steigerung oder mit mehr als 75 V. hindurch, so ist die Zelle auch dann noch unsymmetrisch, indem jetzt der Strom unterhalb 75 V. unterbrochen bleibt, wenn Pt Anode wird; dieser Zustand kann durch hohe EK in den ersten übergeführt werden.

Periodische Erscheinungen bei der Auflösung von Chrom in Säuren.

In engem Zusammenhang mit dem eigenartigen elektromotorischen Verhalten des Chroms stehen die von Ostwald[393]) beobachteten „periodischen Erscheinungen" bei der Auflösung in Säuren. Im allgemeinen pflegt die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalles in Säuren zuerst in einer „Induktionsperiode" bis zu einem Maximum zuzunehmen, um sodann — der Konzentrationsverminderung der Säure entsprechend — allmählich abzunehmen. Im Gegensatz hierzu fand nun Ostwald bei einem aluminothermisch bereiteten Chrom eine sich regelmäßig periodisch ändernde Auflösungsgeschwindigkeit, d. h. die in der Zeiteinheit gelöste Metallmenge — gemessen an dem entwickelten Wasserstoffvolumen — änderte sich kontinuierlich in regelmäßigen Perioden zwischen einem oberen und einem unteren Werte. Diese dann von Brauer[405]) näher untersuchte Erscheinung stellte einen bis dahin kaum gekannten Reaktionstypus dar, der auch jetzt noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, wenngleich inzwischen noch einige — wenigstens äußerlich — ähnliche Fälle bekannt geworden sind. Die periodisch veränderliche Lösungsgeschwindigkeit konnte immer nur an einzelnen Metallproben

beobachtet werden, die gegen andere, sich gleichmäßig lösende Proben keine erkennbaren Unterschiede aufwiesen. Die willkürliche Herstellung eines reinen, periodisch sich lösenden Chroms ist bisher nicht gelungen, und selbst scheinbar homogene Metallproben zeigen die fragliche Eigenschaft in ganz verschiedener Weise.

Zur Untersuchung der periodisch veränderlichen Auflösungsgeschwindigkeit diente ein Apparat, der selbsttätig die der entwickelten Wasserstoffmenge proportionalen Drucke — in Abhängigkeit von der Zeit — aufzeichnete. Eine

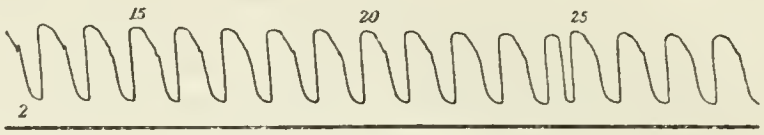


Fig. 1.

mit diesem Apparat bei Auflösung einer bestimmten Chromsorte in 2-n-Chlorwasserstoffsäure gewonnene Druck-Zeitkurve ist hier wiedergegeben (Fig. 1). Die Abszisse gibt die Auflösungszeit, die Ordinate den Wasserstoffdruck an, der bei dem benutzten Apparat der entwickelten Gasmenge proportional war. Das dargestellte Stück wurde während einer Stunde gezeichnet. Nicht immer sind die erhaltenen „Wellen" von solcher Regelmäßigkeit, sie traten vielmehr in den verschiedensten Formen auf, am regelmäßigsten, wenn ein passiviertes Chrom mit Cadmium aktiviert wurde. Daß die Periodizität in der Hauptsache durch die Beschaffenheit des Metalles bedingt wird, ergab sich daraus, daß zwei getrennte Metallstücke in derselben Säure eine

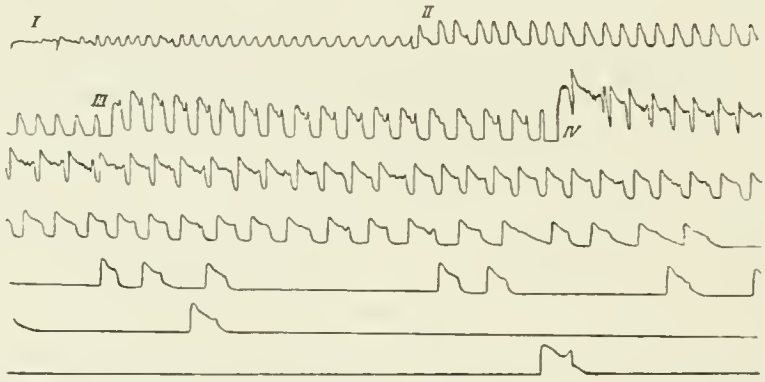


Fig. 2. Bei II, III und IV wird H_2SO_4 durch äquivalente Mengen HCl ersetzt. Typischer Fall des „Erlöschens" der Periodizität.

durch Überlagerung zweier Perioden gebildete Kurve lieferten; doch haben auch Temperatur und Konzentration der Säure auf Gestalt und Dauer der Perioden Einfluß, so zwar, daß mit abnehmender Konzentration die Länge der Wellen — Dauer der Perioden — zunimmt, während sie mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 0^0 ist Tendenz zum Aufhören der Periodizität vorhanden. Bisweilen hört die Periodizität ohne erkennbaren Grund auf (Abklingen, siehe Fig. 2) und tritt erst nach erneuter Aktivierung mit Cadmium wieder auf. Ähnlich wie Salzsäure wirkt auch Schwefelsäure bei der Auflösung des Metalles.

Ein sehr erheblicher Einfluß auf die Form der „Wellen" wird durch „Katalysatoren" ausgeübt. So z. B. wird durch Zusatz von Salzsäure zur lösenden Schwefelsäure die Periodendauer vergrößert, die Form verwickelt (vgl. Fig. 2). Einige andere Katalysatoren (K_2CrO_4, kolloidales Platin,

CuCl) wirken nur wenig. Kaliumjodid bringt die Wellen zum Verschwinden oder vergrößert mindestens ihre Dauer stark; kräftiger verzögernd noch wirkt Rhodanion, doch hat weder dieses noch jenes einen dauernden Einfluß auf das Chrom, das in frischer Säure wieder Wellen zeigt. Salpetersäure, Stickoxyde, Chlorsäure, Bromsäure — allgemein Oxydationsmittel — verkürzen die Periodendauer erheblich. Die Einflüsse mehrerer Katalysatoren überlagern sich.

Eine andere Chromprobe unterschied sich von derjenigen Chromsorte, auf die sich die bisherigen Angaben beziehen, von Grund aus dadurch, daß sie an und für sich überhaupt keine periodische Auflösungsgeschwindigkeit zeigte, wohl aber in Gegenwart kleiner Mengen Dextrin und ähnlicher Stoffe ausgezeichnet gut ausgebildete „Wellen" gab, während Dextrin bei der ersten Sorte gerade die Formen verwickelte und beeinträchtigte. Die „Dextrinempfindlichkeit" bei der neuen Sorte war selbst bei verschiedenen Stücken dieses Regulus verschieden, meistens genügten sehr geringe Mengen zur Erzielung „periodischer" Lösung.

Wenn man bei dem sich freiwillig periodisch lösenden Chrom alle durch Katalysatoren bedingten Verwickelungen ausschließt, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur relativ einfache „Wellen", die sich auf drei Grundformen, die „runde", die „lange" und die „kurze" Welle zurückführen lassen, von denen die „lange" sich als Produkt der beiden anderen auffassen läßt.

Während das Chrom sich mit periodisch wechselnder Geschwindigkeit in Säuren löst, ändert sich gleichzeitig seine EK um etwa 0,1 Volt und zwar so, daß das Metall im Stadium der schnelleren Wasserstoffentwicklung *unedler* erscheint. Aus dieser Beobachtung folgt, daß die Periodizität der Auflösung mit dem eigenartigen elektromotorischen Verhalten im Zusammenhange steht. Keineswegs findet jedoch ein regelmäßig periodischer Wechsel zwischen Aktivität und Passivität statt, deren Potential um etwa 1,8 V. verschieden ist, sondern es handelt sich nur um eine Veränderung des aktiven Zustandes, da ja auch die Wasserstoffentwicklung nur an Stärke wechselt, nicht aber ganz aufhört.

Eine genauere Untersuchung der Änderungen der EK des Elements: Cr (period.) | Säure | Cr mit einem selbstschreibenden Apparat durch Brauer[405]) zeigte die Perioden der EK zeitlich vollkommen analog verlaufend, wie die Perioden der Wasserstoffentwicklung, so daß die Änderungen der EK Aufschluß liefern über die Auflösungsgeschwindigkeit. Aus diesen elektrischen Messungen ergab sich nun, daß sich Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure bei der Auflösung des Chroms ganz analog verhalten, während in HBr, HJ, $H_2C_2O_4$ und Chloressigsäuren überhaupt keine periodischen Erscheinungen zustandekommen. Auch in *den* Säuren, die für gewöhnlich die Periodizität ergeben, läßt sie sich bei einigen Chromsorten zum Verschwinden bringen, wenn man die Säure am Metall mit hinreichender Geschwindigkeit vorbeifließen läßt; bei anderen Sorten wird die Periode hierdurch kaum beeinflußt. Dagegen ändern Zusätze von Schwefel- oder Arsenverbindungen die Form der Wellen sehr erheblich.

Für die Frage nach der Ursache der periodischen Erscheinungen ist es von Wichtigkeit, daß bei einem *sehr reinen Chrom* irgendwelche Periodizität nicht beobachtet werden konnte, daß aber durch Arsenzusatz zur lösenden Säure auch bei diesem Material „rudimentäre Wellen" sich erzeugen ließen.

Diese und ähnliche Beobachtungen bestärken die Vermutung, daß gewisse *Verunreinigungen* — die ja im aluminothermischen Metall nie

fehlen (vgl. die Analysen S. 25) — die eigentliche Ursache der periodischen Erscheinungen sind. In der Tat konnte Adler[1223]), der die periodischen Änderungen der EK beim anodisch polarisierten Eisen sorgfältig untersucht hat, feststellen, daß sowohl mechanische Gemische von Chrom- und Eisenpulver, wie auch geschmolzene Legierungen mit 1, 2, 5 und 10 Proz. Eisen ohne weiteres eine periodisch sich ändernde Auflösungsgeschwindigkeit zeigen, während andererseits reines, mit Kupfer in Berührung stehendes Chrom bei geeigneter anodischer Polarisation sich ähnlich verhält. Bei reinem Chrom konnte dagegen — übereinstimmend mit Brauers Beobachtung — unter keinen Umständen irgendwelche Periodizität erzielt werden. Es ist deswegen die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, daß auch die bei den älteren Untersuchungen benutzten „schwingenden" Chromsorten ihr sonderbares Verhalten einem Eisengehalt verdankten, worüber Angaben nicht vorhanden sind. Trifft dies zu, so könnten die periodischen Erscheinungen auf die zwischen Eisen- und Chromteilchen auftretenden Lokalströme zurückgeführt werden, die die EK des Chroms und damit seine Auflösungsgeschwindigkeit beeinflussen müssen. Aber selbst unter dieser Annahme sind wir von einer befriedigenden Erklärung aller oben mitgeteilten Beobachtungen und der zahlreichen anderen von Ostwald und Brauer festgestellten Einzelheiten noch weit entfernt.

Übersicht über die Verbindungen des Chroms.

Stellung des Elements im periodischen System.

Die Verbindungsformen des Chroms sind durch große Mannigfaltigkeit ausgezeichnet. Das Element tritt in ihnen 2-, 3- und 6-wertig auf und außerdem noch in einer höheren Oxydationsstufe, die vermutlich der 7-Wertigkeit entspricht; schließlich ist auch die Existenz des 5-wertigen Chroms wahrscheinlich gemacht, die des 4-wertigen befürwortet worden.

Die Verbindungen vom Typus CrX_2 — Chromosalze —, in denen das Chrom ausgesprochen basisch ist, stellen ziemlich vollkommene Analoga der bekannteren Ferro- und Manganoverbindungen dar; sie unterscheiden sich von ihnen durch ihre viel ausgesprochenere Neigung zum Übergang in die dreiwertige Form, die Chromiverbindungen CrX_3. Diese sind sehr stabil und zeigen viele Ähnlichkeit mit den Salzen von Al und Fe^{III}. Wie bei diesen Metallen ist auch bei dreiwertigem Chrom — trotz der Beständigkeit seiner Salze — die Neigung zur Bildung des einfachen Ions $Cr^{\cdots}$ nur gering, und es herrscht starkes Streben zur Komplexbildung, das nicht nur — wie bei $Al^{\cdots}$ und $Fe^{\cdots}$ — zu komplexen Anionen, sondern auch zu komplexen Kationen, nämlich der umfangreichen Klasse der Chromammine führt.

Das bisher sehr wenig untersuchte fünfwertige Chrom scheint nach einiger Analogie mit Tantal bereits schwach sauren Charakter zu besitzen.

In seiner sechswertigen Form ist das Chrom ausgesprochen säurebildend; Chromsäure und Chromate — vollkommene Analoga der Schwefelsäure und der Sulfate, doch mit stärker ausgebildeter Fähigkeit zur Komplexbildung — sind sehr beständige Verbindungen.

Im Gegensatz dazu ist die höchste Oxydationsstufe des Chroms, die Perchromsäure — wahrscheinlich von Cr^{VII} sich ableitend —, welche gleichfalls ausgesprochen sauren Charakter hat, höchst unbeständig.

Diese mannigfaltigen Eigenschaften der verschiedenen Valenzstufen er-

geben sich zum Teil wenigstens aus der Stellung, die dem Chrom durch sein Atomgewicht 52,0 im periodischen System angewiesen ist. Zu fast allen Elementen in seiner Umgebung zeigt Chrom Beziehungen.

IV	V	VI	VII	VIII
		O		
		S		
Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni
		Se		
	Nb	Mo		
		Te		
	Ta	W		

Seiner Stellung in der sechsten Gruppe des periodischen Systems als erstes Glied der Nebengruppe Cr, Mo, W, U entspricht seine höchste stabile Verbindungsform Cr O_3. Demzufolge zeigt sich eine weitgehende Analogie zwischen allen Verbindungen, in denen die Elemente dieser Gruppe sechswertig auftreten, z. B. durch Isomorphie von Sulfaten, Chromaten, Selenaten, Molybdaten und Wolframaten. Der engere Anschluß des Chroms an Molybdän und Wolfram ergibt sich aus der — mit dem Atomgewicht steigenden — Fähigkeit zur Bildung von iso- und heterokondensierten Säuren, die bei der Schwefelsäure fast völlig fehlt. Auch in den niederen und höheren Verbindungsformen sind Analogien von Chrom mit Molybdän und Wolfram vorhanden, kaum dagegen mit Schwefel, Selen und Tellur.

Von Elementen benachbarter Gruppen hat besonders das Vanadin viele Analogien mit dem Chrom, die sich durch mehrere Valenzstufen erstrecken.

In den Chromosalzen zeigt sich große Ähnlichkeit mit den Salzen von V··, Fe·· und Mn··, z. B. in der Existenz von $R^{II}(SO_4) \cdot 7H_2O$ und dessen Doppelsalzen. Die Stabilität dieser Verbindungsform wächst in der Reihe V—Cr—Mn.

Die Chromisalze sind von jeher als nächste Verwandte von Al^{III}- und Fe^{III}-Verbindungen betrachtet worden, was sich z. B. in den Alaunen zeigt; daß sie in der Komplexbildung und sogar in den Färbungen auch mit den Salzen von V^{III} und Ti^{III} übereinstimmen, ist erst neuerdings erkannt worden. Dagegen teilt die Fähigkeit zur Bildung von „Amminverbindungen", soweit bisher bekannt, mit dem Chrom keiner seiner nächsten Nachbarn; sie findet sich — in erhöhtem Maße — wieder beim Kobalt und einigen Platinmetallen. Ziemlich vereinzelt stehen die „Perchromate", die in ihrem Verhalten mit den Verbindungen anderer „Persäuren" kaum Ähnlichkeiten aufweisen.

Technische Verwertung von Chromverbindungen (siehe auch S. 29).

Die Anwendung von Chromverbindungen für technische und gewerbliche Zwecke ist eine sehr mannigfaltige.

In der Färberei und Druckerei dienen sowohl Chromisalze wie Chromate zum Beizen, Entwickeln, Fixieren und Ätzen; Chromosalze sollen ihres starken Reduktionsvermögens wegen in der Indigofärberei Verwendung finden. Für die Herstellung des Leders ist die „Chromgerbung" von Wichtigkeit geworden, bei der Chromisalze und Chromate benutzt werden. Chromisulfat hat für die Tintenbereitung gedient. Chromate werden zum Bleichen von Palmöl, zur Reinigung von Holzessig, sowie zur Herstellung von Zündmassen verwendet. Von viel größerer Bedeutung ist aber die Anwendung der Chromate als höchst energische Oxydationsmittel für organische Stoffe, besonders in der Farbstoffindustrie,

wo sie z. B. für die Gewinnung von Antrachinon aus Anthracen — dem Ausgangsstoff der Alizarinfarben — in ausgedehntestem Maße gebraucht werden. Chromate haben auch in der photographischen Reproduktionstechnik große Bedeutung erlangt, wo sie dazu dienen, Gelatine unter dem Einfluß des Lichtes an den belichteten Stellen in eine unlösliche Form überzuführen.

Die älteste und bekannteste Anwendung finden Chromverbindungen als Farbstoffe für Anstrichfarben, Tapetendruck und Porzellanmalerei. Hierfür kommen besonders in Betracht die Chromate von Blei, Zink, Cadmium, Calcium und Kupfer, durch welche alle Farbstufen vom hellsten Gelb bis zum tiefsten Rot und Braun herstellbar sind, sowie Chromioxyd und -phosphat, welche grüne Töne liefern; auch „Chromschwarz" wird in der Porzellanmalerei verwendet. Alle Chromfarben sind an der Luft unveränderlich und z. T. feuerbeständig.

Näheres über die technische Verwendung wird noch bei den einzelnen Chromverbindungen erörtert werden.

Analytisches.

Nachweis des Chroms. Die Ionenreaktionen der verschiedenen Chromverbindungen werden bei den einzelnen Valenzstufen besprochen werden.

Bei praktisch vorkommenden qualitativen Analysen hat man im allgemeinen nur mit Chromisalzen und Chromaten zu rechnen. Ist die Gegenwart von Chromaten bereits bekannt, so reduziert man sie (z. B. durch Alkohol oder Hydroxylammoniumchlorid in saurer Lösung) zu Chromisalzen; überdies findet diese Reduktion ohne weiteres im Gange der Analyse durch den Schwefelwasserstoff statt, so daß weiterhin nur die Eigenschaften von $Cr^{\cdots}$ in Frage kommen.

Das $Cr^{\cdots}$ schließt sich in seinen Reaktionen den dreiwertigen Elementen der Schwefelammoniumgruppe an. Es wird durch Schwefelammonium jedoch nicht als Sulfid, sondern als Hydroxyd ausgefällt, weil das Sulfid, ähnlich wie beim Aluminium, vollständige hydrolytische Spaltung erleidet. Bei der Zerlegung der Schwefelammongruppe, die bekanntlich in sehr verschiedener Weise erfolgen kann, bekommt man schließlich ein Gemisch der Hydroxyde von Al-Fe-Cr oder Mn-Fe-Cr oder Al-Mn-Fe-Cr. Um in solchen Gemischen das Chrom nachzuweisen, führt man es in Chromat über, und zwar entweder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Salpeter (oder Natriumperoxyd) oder in alkalischer Suspension durch Chlor, Brom, Wasserstoffperoxyd oder andere geeignete Oxydationsmittel. Das auf diese Weise gebildete Chromat kann entweder unmittelbar an seiner gelben Farbe erkannt werden oder man identifiziert es noch in essigsaurer Lösung durch Fällung mit $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ oder $Pb^{\cdot\cdot}$. Am sichersten erkennt man Chromat mit Wasserstoffperoxyd an der Bildung der blauen, durch Äther ausschüttelbaren Perchromsäure.

In Gegenwart von Mangan wird die gelbe Farbe der Chromatschmelzen durch die grüne der Manganate verdeckt; man zerstört dann das Manganat durch schwache Reduktionsmittel (Alkohol), die das beständigere Chromat nicht angreifen, und entfernt das entstandene schwarzbraune Manganhydroxyd durch Filtrieren.

Wenn es sich nur darum handelt, in einem Untersuchungsmaterial Chrom nachzuweisen, so kann man ohne Beseitigung der übrigen Bestandteile schnell zum Ziel kommen durch die Anwendung der Oxydationsschmelze. Charak-

teristisch für alle Chromverbindungen ist auch die Grünfärbung, die sie der Borax- oder Phosphorsalzperle erteilen.

Der Nachweis des Chroms in gelöster Form wird häufig erschwert durch seine erhebliche Neigung zur Komplexbildung, auf die daher in der Weise Rücksicht zu nehmen ist, daß man die störenden Anionen beseitigt.

Bestimmung des Chroms. a) Gewichtsanalyse. Aus Chromisalzlösungen, die keine anderen durch Ammoniak fällbaren Basen enthalten, fällt man Chromihydroxyd durch Ammoniak — ähnlich wie Aluminium — und bringt es nach dem Glühen als Chromioxyd Cr_2O_3 zur Wägung. Liegen Chromate zur Analyse vor, so kann man sie in saurer Lösung durch Hydroxylammoniumchlorid, Alkohol oder dergl. reduzieren und dann Cr in der angegebenen Weise bestimmen; oder man fällt das Chromat durch Zusatz von Mercuronitrat und Mercurioxyd als basisches Mercurochromat, das durch Glühen gleichfalls in Cr_2O_3 übergeführt wird. Auch kann man CrO_4'' unter geeigneten Verhältnissen mit $Ba^{\cdot\cdot}$ oder $Pb^{\cdot\cdot}$ fällen und als $BaCrO_4$ oder $PbCrO_4$ zur Wägung bringen.

b) Maßanalyse. Chromate lassen sich titrimetrisch durch ihre Oxydationswirkung auf Ferrosalze bestimmen; man titriert entweder direkt und bestimmt den Endpunkt durch eine Tüpfelreaktion (Indikator Kalium-Ferricyanid) oder man versetzt das Chromat mit einem Überschuß von Ferrosalzlösung und titriert diese mit Kaliumpermanganat zurück. Da Chromate aus sauren Kaliumjodidlösungen die äquivalente Menge Jod frei machen, so lassen sie sich auch jodometrisch bestimmen, indem man das Jod mit Thiosulfat titriert. Auch Chromisalze sind in der angegebenen Weise zu bestimmen, wenn man sie zuerst in Chromate verwandelt und den Überschuß des angewandten Oxydationsmittels (z. B. H_2O_2) in geeigneter Weise entfernt.

c) Trennung des Chroms von anderen Elementen. Die Trennung des Cr von den Alkali- und Erdalkalimetallen, sowie den in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Elementen bietet keinerlei Schwierigkeiten. Von den zweiwertigen Elementen der Ammoniumsulfidgruppe kann es z. B. durch Bariumcarbonat getrennt werden, das infolge der stärkeren Hydrolyse der Chromisalze nur $Cr(OH)_3$ fällt. Für die Trennung von Fe^{III} und auch sonst vielfach führt die Überführung des Cr^{III} in Chromat zum Ziel, die in schwach essigsaurer oder alkalischer Lösung durch Cl, Br, H_2O_2 oder $K_2S_2O_8$ erfolgt, wobei die nicht säurebildenden Hydroxyde ungelöst zurückbleiben. Besonders wertvoll für die Isolierung des Chroms ist das Kalium- oder Ammoniumpersulfat, welches auch in stark saurer Lösung Chromisalze in Chromat verwandelt, von dem später die basischen Hydroxyde leicht durch Ammoniak getrennt werden können.

Verbindungen des zweiwertigen Chroms, Chromoverbindungen.

Geschichtliches. Mehr als 40 Jahre waren Chromisalze und Chromate bereits bekannt, als um 1843 zuerst von Moberg[38]), dann von Péligot[48]) die Reduzierbarkeit von dreiwertigem zu zweiwertigem Chrom erkannt und bald auch die Verbindungen des letzten näher untersucht wurden. An dem Ausbau der Chemie der Chromoverbindungen sind die französischen

Chemiker bis in die neueste Zeit in hervorragendem Maße beteiligt geblieben; dies Gebiet kann jetzt als gut durchforscht gelten.

Der Übergang $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$.

Die Verbindungen des zweiwertigen Chroms, die in Lösung das Ion $Cr^{\cdot\cdot}$ enthalten, zeigen sehr große Neigung, in die dreiwertige Verbindungsform überzugehen. Diese Neigung beherrscht die Bildungsweisen der Chromosalze vollständig und ist auch für ihr ganzes Verhalten höchst charakteristisch, so daß es zweckmäßig hier an erster Stelle behandelt wird.

Das starke Reduktionsvermögen der Chromosalze war aus vielen Reaktionen seit langer Zeit bekannt; eine Messung der freien Energie des Vorganges $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, die ja das Reduktionsvermögen ausdrückt, ist erst neuerdings durch Bestimmung der Potentiale von Chromosalzlösungen gelungen.

Peters[332]), der vorher die Reduktionspotentiale von Ferro-Ferrisalzlösungen bestimmt hatte, konnte an Chromo-Chromisalzgemischen nicht zum Ziele gelangen, weil an den verwendeten Platinelektroden infolge katalytischer Beschleunigung des Überganges von $Cr^{\cdot\cdot}$ in $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ Wasserstoffentwicklung eintrat*). Mazzucchelli[476]) bestätigte dies und hatte auch mit Kupfer- und Quecksilberelektroden keinen Erfolg; im Zinn fand er jedoch ein geeignetes Elektrodenmaterial. Die mit kochender Salzsäure vorbehandelten Zinnelektroden tauchten in Lösungen von Chromo- und Chromisalz in wechselndem Verhältnis mit einem Überschuß der betreffenden Säure. Die verwendeten Salze waren Chlorid, Sulfat, Acetat, Fluorid. Wegen der Eigenschaften der Chromosalzlösungen fielen die Messungen nicht sehr genau aus und sind nur als Annäherungswerte anzusehen. Als Beispiel seien wiedergegeben die Messungsergebnisse der Kette:

$$(Sn) \mid \underbrace{CrCl_2,\ CrCl_3}, \text{ 1,0 mol. } HCl \mid \text{0,5 mol. } H_2SO_4,\ Hg_2SO_4 \mid Hg$$

$[\Sigma Cr] = 0{,}1$ Mol/lit

$[CrCl_2] : [\Sigma Cr] =$	70,2	63,1	38,9	31	20,1	19,1 Proz.
EK =	1,06	1,07	1,03	1,04	1,01	1,02 Volt.

Um hieraus das Normalpotential des Vorganges zu ermitteln, müßte man das Verhältnis der Ionenkonzentrationen $[Cr^{\cdot\cdot}] : [Cr^{\cdot\cdot\cdot}]$ kennen, was wegen der unvollständigen Dissoziation und der Neigung zur Komplexbildung bei diesen Salzen nur schätzungsweise möglich ist. Auf diesem Wege berechnen Abegg, Auerbach und Luther (Messungen elektromotorischer Kräfte, 1911, S. 200) für den Vorgang

$$Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$$

das Normalpotential

$$_0\varepsilon_h = -0{,}4 \text{ Volt}$$

oder das Potential bei beliebigen Konzentrationen

$$\varepsilon_h = -0{,}4 + 0{,}058 \log \frac{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Cr^{\cdot\cdot}]} \text{ Volt.}$$

Zu dem gleichen Ergebnis (— 0,400 Volt) gelangten neuerdings Forbes und Richter[1388]) nach genaueren Messungen in Chromo-Chromichloridlösungen an Quecksilberelektroden.

Das will sagen, daß eine galvanische Kette mit indifferenten Elektroden, deren negativer Pol in eine Lösung mit gleichen Konzentrationen an Chromo-

*) Vgl. S. 51.

und Chromi-Ion taucht, deren positiver Pol in einer Normal-H·-Lösung von Wasserstoff umspült ist, die EK 0,4 Volt liefert, oder daß, wenn die beiden Lösungen dieser Kette vermischt werden, also bei „chemischem Kurzschluß" das Chromosalz mit einer freien Energie von $0{,}4 \cdot 96500$ Volt-Coulomb $=$ $0{,}4 \cdot 23037 = 9200$ cal gasförmigen Wasserstoff entwickelt. Bei geringerem Gehalt an Chromisalz wird die Reduktionsenergie entsprechend größer, z. B. wird, wenn [Cr···] nur 1 Proz. von [Cr··] beträgt, $\varepsilon_h = -0{,}52$ und die freie Energie der Wasserstoffentwicklung etwa 12000 cal.

Das Reduktionsvermögen der Chromosalze ist also ein unvergleichlich stärkeres als das der Ferrosalze; denn für den Übergang $Fe^{··} \rightarrow Fe^{···}$ beträgt das Normalpotential ${}_0\varepsilon_h = +0{,}75$ V., eine freiwillige Wasserstoffentwicklung aus sauren Ferrosalzlösungen könnte also nur bei einem verschwindend geringen Ferrigehalt eintreten und würde durch die dabei gebildeten Ferriionen augenblicklich zum Stillstand kommen.

Das hohe Reduktionspotential bestätigt nun bestens die rein chemischen Beobachtungen, nach welchen die Chromosalze — besonders in Lösung, aber auch in fester Form — zu den kräftigsten Reduktionsmitteln zu zählen sind, wie die folgenden Angaben zeigen: Feuchte und gelöste Chromosalze absorbieren sehr begierig unter starker Erwärmung Sauerstoff*); sie fällen aus Quecksilberchloridlösungen Mercurochlorid, aus Kupfersalzen Cuprooxyd und scheiden nicht nur Platin und Gold, sondern auch Zinn aus ihren Salzlösungen metallisch aus (entsprechend dem Normalpotential $Sn \rightarrow Sn^{··}$ $\varepsilon_h = -0{,}10$). Sie reduzieren — unter Entfärbung — zahlreiche Farbstoffe, wie Alizarin, Indigo, Methylenblau (Dupuy[192]). Nach Traube und Passarge[1368]) verwandeln saure Chromosalzlösungen Acetylen quantitativ in Äthylen, reduzieren N_2O zu Stickstoff und führen Malein- oder Fumarsäure in Bernsteinsäure über; in Gegenwart von Alkali wird auch Zimtsäure und Benzaldoxim reduziert, HNO_3 und NH_2OH lassen sich quantitativ in NH_3 verwandeln.

Am auffallendsten zeigt sich die Neigung zum Übergang von $Cr^{··}$ in $Cr^{···}$ darin, daß saure Chromosalzlösungen Wasserstoff zu entwickeln vermögen nach der Gleichung

$$2\,Cr^{··} + 2\,H^{·} \rightarrow 2\,Cr^{···} + H_2.$$

Völlig neutrale Chromochloridlösungen zersetzen Wasser nicht freiwillig (Berthelot[333])), auch nicht nach Zusatz von Katalysatoren (Döring[424])), entsprechend der Tatsache, daß in neutraler Lösung das Wasserstoffpotential viel unedler ist, als in normal saurer, nämlich bei 18^0 — 0,41 V. beträgt. Sobald aber die Lösung freie Säure enthält, findet freiwillig langsame Wasserstoffentwicklung — Wasserzersetzung — statt. Sie wird ganz außerordentlich beschleunigt durch Katalysatoren, als welche Platin, Platinmohr, Gold, Quecksilber und Siliciumoxyde (wie sie sich bei der Auflösung aluminothermisch gewonnenen Chroms in Salzsäure bilden) wirksam sind**) (Peters[332]), Döring[424])). Die saure Chromosalzlösung verhält sich demnach wie eine in bezug auf Wasserstoff übersättigte Lösung.

Die Kinetik der Zersetzung von salzsauren Chromochloridlösungen an platiniertem Platinblech (Katalyse im heterogenen System) ist ein-

*) Über die dabei stattfindende Aktivierung des Sauerstoffs vgl. S. 52.

**) Vgl. hierzu den Abschnitt über die Auflösung von Cr in Säuren, wo auch die Zersetzungsgeschwindigkeit behandelt wird, S. 54.

gehend von Jablczynski[535]) untersucht worden. Es zeigte sich, daß der zeitliche Verlauf der Reaktion dargestellt werden kann durch die Gleichung $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{W - v_1}{W - v_2}$, in der W das gesamte entwickelbare Wasserstoffvolumen, v_1 und v_2 die zu den Zeiten t_1 und t_2 entwickelten Wasserstoffvolumina sind. Die Gültigkeit dieser Gleichung, die unter der Voraussetzung abgeleitet ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Stoffe zum Katalysator abhängt*), beweist, daß diese Voraussetzung hier zutrifft, daß also die eigentliche chemische Reaktion momentan verläuft. Bestätigt wird dies noch dadurch, daß die Geschwindigkeitskonstante k von der Rührgeschwindigkeit abhängt, daß ihr Temperaturkoeffizient nur 2,75 Proz. beträgt und daß sie durch Nichtelektrolyte stark herabgesetzt wird. Jablczynski fand noch, daß blankes Platinblech etwa dreimal schwächer wirkt als platiniertes, und daß Erhöhung der HCl-Konzentration sowie Zusätze von KCl und $CaCl_2$ die Geschwindigkeitskonstante erheblich erhöhen, daß aber H_2S, CNH und CO die Wirksamkeit des Platins sehr herabsetzen, indem sie es „vergiften", wie ja auch sonst vielfach beobachtet wurde; die „Platingifte" Jod und Quecksilberchlorid sind hier nicht wirksam.

Bei der Oxydation der Chromosalze in Lösung durch Sauerstoff tritt, wie auch bei Ferrosalzen und zahlreichen anderen Vorgängen, Aktivierung des Sauerstoffs ein. Beim Schütteln von Chromoacetat mit Alkohol und Luft bildet sich viel Aldehyd; Chromooxalat in alkalischer Suspension absorbiert ohne Acceptor ein Äquivalent, in Gegenwart des Acceptors Kaliumarsenit zwei Äquivalente Sauerstoff auf 1 Cr; es entsteht primär also — wie bei den Ferrosalzen — ein Superoxyd CrO_2, das dann die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffes unter Bildung von Cr_2O_3 an den Acceptor wieder abgibt [Manchot und Herzog[394]), Manchot und Wilhelms[441])].

Piccard[1262]) hat gefunden, daß bei der Oxydation der Chromosalze durch gelösten Sauerstoff nicht nur Chromisalz, sondern auch Chromsäure entsteht; dabei treten aber als Zwischenprodukte mehrere stark oxydierende Chromoxyde auf, die meßbare Zeit beständig sind; dem einen von ihnen kommt wahrscheinlich die Formel O:Cr·O·O·Cr:O zu, wie auch Manchot und Wilhelms annahmen. Die Zersetzung dieser Zwischenprodukte ließ sich messend (durch Einwirkung auf Kaliumjodidlösung) verfolgen.

Allgemeine Bildungsverhältnisse der Chromoverbindungen.

Die überaus große Oxydationsfähigkeit der Chromosalze bedingt es, daß bei ihrer Bereitung und überhaupt bei allen Arbeiten mit ihnen Luft auf das peinlichste ausgeschlossen werde. Dies kann in der Weise geschehen, daß man sie in geschlossenen, mit Wasserstoff, Kohlendioxyd oder Leuchtgas gefüllten Gefäßen hält oder ihre Lösungen mit einer Schicht von Ligroin oder leichtem Paraffinöl bedeckt; alles zum Lösen verwendete Wasser wird zweckmäßig ausgekocht.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen für Chromoverbindungen sind:

1. Reduktion von Chromisalzen (oder Chromaten) in festem oder gelöstem Zustande,
2. Einwirkung gasförmiger oder gelöster Säuren auf Chrommetall.

*) Wegen der Theorie siehe besonders Nernst und Brunner, Zeitschr. phys. Chem. **47**, 52 und 56 (1904).

Verbindungen, die auf einem dieser Wege nicht unmittelbar zu erhalten sind, werden aus anderen geeigneten Chromosalzen durch doppelte Umsetzung oder dergl. gewonnen.

Die erwähnten Bildungsweisen bedürfen — soweit es sich um Reaktionen in wässeriger Lösung handelt — noch einiger Erläuterungen.

1. Die Reduktion von Chromisalzen in Lösung, welche wahrscheinlich von Debray aufgefunden wurde, ist aus den angegebenen Gründen nur mit starken Reduktionsmitteln ausführbar, z. B. mit Metallen oder elektrolytisch. Loewel[91]) untersuchte die Einwirkung von Metallen auf neutrale grüne Chromichloridlösungen.

Zink löst sich in diesen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Chromosalz, während ein Teil des Chroms als Chromihydroxyd gefällt wird. Es handelt sich demnach nicht lediglich um die Reaktion $Zn + 2Cr''' \rightarrow 2Cr'' + Zn''$, sondern daneben wahrscheinlich um die Auflösung von Zink in dem hydrolytisch abgespaltenen Chlorwasserstoff ($Zn + 2H' \rightarrow Zn'' + H_2$), wodurch — infolge fortschreitender Hydrolyse — schließlich $Cr(OH)_3$ gefällt werden muß. Auch Eisen veranlaßt in Chromichloridlösung schwache Wasserstoffentwicklung und Abscheidung eines basischen Chromisalzes. Weder hier noch beim Zink gelangt man jedoch zu rein blauen — vollständig reduzierten — Lösungen; es stellt sich vielmehr ein Gleichgewicht zwischen Cr'', Cr''' und Metall ein. Das gleiche findet beim Zinn statt. In der Hitze nämlich löst sich Zinn nach Loewel in neutralen Chromichloridlösungen reichlich auf, wobei jedoch die Lösung nie rein blau wird, und beim Abkühlen scheidet es sich wieder aus, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Chromosalze aus Zinnchlorürlösungen Metall fällen. Die Reaktion $2Cr''' + Sn \rightleftarrows 2Cr'' + Sn''$ verläuft also in der Kälte hauptsächlich von rechts nach links, in der Hitze umgekehrt, ohne jedoch in dem einen oder anderen Sinne zu Ende zu gehen. Es scheint also das Zinn, dessen Normalpotential bei Zimmertemperatur etwa — 0,1 beträgt, in der Wärme wesentlich unedler oder aber das Reduktionspotential des Chromoions in der Wärme schwächer zu werden. Über ein galvanisches Element Sn | $CrCl_3$-lösg. | Pt, bei dem dieses Gleichgewicht eine wesentliche Rolle spielt (Element von Skinner-Case) vgl. Mazzucchelli[406]) sowie die ausführlichen Untersuchungen von Kremann und Noss[1265]).

Nach Loewels Untersuchungen ist demnach in neutralen Lösungen eine völlige Reduktion der Chromisalze durch Zink, Eisen oder Zinn nicht zu erreichen; in saurer Lösung dagegen kann man durch Zink, das unedelste dieser drei Metalle, eine glatte Reduktion hervorrufen, wenn man für sehr ergiebige Entwicklung von Wasserstoff sorgt. Wichtig ist dabei, daß durch überschüssiges Zink im Laufe der Reduktion die zuerst zur starken Wasserstoffentwicklung notwendige überschüssige freie Säure abgestumpft wird, damit nicht die Bedingungen für freiwillige Rückbildung der Chromisalze gegeben sind. Von Traube und Goodson[1367]) wurde gefunden, daß violette Chromisalzlösungen durch Zink wesentlich schneller reduziert werden als gleich konzentrierte grüne Lösungen. Näheres über die Ausführung dieses Verfahrens siehe S. 58.

Die Reduktion der Chromisalzlösungen kann auch elektrolytisch erfolgen. Dies Verfahren hat den großen Vorzug, keine Fremdstoffe in die Lösungen zu bringen. Um gute Ausbeuten zu erzielen, trennt man nach Traube und Goodson[1367]) Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma, benutzt „präparierte" Bleikathoden (nach Tafel) und eine Stromdichte von

2,5 Amp./qdm. Als Kathodenflüssigkeit verwendet man mäßig saure, möglichst konzentrierte Lösungen violetter Chromisalze, die geschwinder reduziert werden als die entsprechenden grünen Isomeren; doch sind auch diese gelegentlich vorteilhaft, weil sie die Herstellung stärker konzentrierter Lösungen ermöglichen. Die Stromausbeute, die unter günstigen Verhältnissen anfänglich bis auf 80 Proz. steigen kann, sinkt später stark, kann aber wahrscheinlich durch starkes Rühren noch verbessert werden, doch scheint eine quantitative Überführung in Chromosalz auf elektrolytischem Wege kaum durchführbar zu sein. Vgl. auch bei Chromosulfat S. 61.

2. Die Auflösung von Chrommetall in Säuren. Die älteren Angaben über die Auflösung von Chrom in Säuren lauten meist dahin, daß sich bei diesem Vorgange Chromosalze bilden. Da nun aber in deren sauren Lösungen — wie oben erörtert — auch bei Luftabschluß unter Wasserzersetzung Chromisalzbildung eintritt, so muß eine durch Auflösen von Metall in Säure hergestellte Chromosalzlösung immer Chromisalz enthalten. Andererseits sollte dieses durch überschüssiges Chrommetall nach der freiwillig verlaufenden Reaktion

$$Cr + 2\,Cr''' \rightarrow 3\,Cr''$$

wieder reduziert werden. Tatsächlich wird bei Anwendung von ganz reinem Chrom (z. B. Elektrolytchrom) in überwiegender Menge Chromosalz erhalten, beim Auflösen des aluminothermisch dargestellten Chroms aber, das für die präparative Darstellung von Chromosalzen heute allein in Frage kommt, in Säuren — natürlich unter völligem Luftausschluß — liegen die Verhältnisse verwickelter, wie Döring[424, 489]) durch ausführliche Untersuchungen nachgewiesen hat. Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf aluminothermisches Chrommetall tritt immer viel Chromisalz neben Chromosalz auf; in der Kälte bereitete Lösungen enthalten sogar vorwiegend oder ausschließlich Cr^{III}, während in der Hitze relativ viel mehr Cr^{II} gebildet wird. Die hervortretende Bildung von Chromisalz in der Kälte ist bedingt durch einen Katalysator der Reaktion $2\,Cr'' + 2\,H' \rightarrow 2\,Cr''' + H_2$, als welcher ein aus dem immer vorhandenen Silicium gebildetes Siliciumoxyd*) auftritt, das in fester Form beim Lösen des Metalles zurückbleibt. Die Verminderung der Chromisalzbildung in der Hitze ist einerseits auf eine Schädigung des Katalysators zurückzuführen, andererseits auf vergrößerte Auflösungsgeschwindigkeit und vielleicht auf eine Schwächung des Chromo-Reduktionspotentials in der Wärme. Die Wirksamkeit des katalysierenden Siliciumoxydes ergibt sich besonders daraus, daß nach seiner Entfernung die Umwandlung der sauren Chromosalzlösung nur noch verhältnismäßig langsam fortschreitet.

Die Umwandlung $CrX_2 \rightarrow CrX_3$ in Lösung erfolgt nach Döring am schnellsten beim Fluorid, dann folgen mit abnehmender Geschwindigkeit Chlorid, Bromid, Jodid. Dies steht im Einklang damit, daß das Reduktionspotential des Chromofluorids von Mazzucchelli höher gefunden wurde als das des Chromochlorids. Nach Burger[490]) treten beim Auflösen von aluminothermischem Chrom in Schwefelsäure dieselben Vorgänge ein, wie sie Döring bei den Halogenwasserstoffsäuren fand.

Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß nur unter bestimmten Versuchsbedingungen aus aluminothermischem Chrom chromosalzreiche, nie aber chromisalzfreie Lösungen zu erhalten sind.

*) Döring nimmt an, daß der Katalysator $Si_3H_2O_5$ sei.

Eigenschaften der Chromosalze, Ionenreaktionen von $Cr^{\cdot\cdot}$.

Wasserfreie Chromosalze sind vielfach weiß, die wasserhaltigen Salze starker Säuren sind blau, die Salze schwacher Säuren gelb, braun oder rot (Komplexbildung?). Die leichtlöslichen Chromosalze geben himmelblaue Lösungen, die selbst in verdünntem Zustande im Spektrum rot und orange absorbieren, bei konzentrierten Lösungen geht die Absorption bis zum Grün; charakteristische Absorptionsstreifen sind nicht vorhanden (Zimmermann[210]).

Von den bekannteren Verbindungen zeigen die Ferrosalze mit den Chromosalzen am meisten Ähnlichkeit, doch sind jene sehr viel beständiger. Diese Ähnlichkeit zeigt sich auch in den folgenden Reaktionen des $Cr^{\cdot\cdot}$-Ions (Moberg[71b]).

Kalium- und Natriumhydroxyd geben mit $Cr^{\cdot\cdot}$ einen braungelben Niederschlag von Chromohydroxyd, der sich — unter Wasserstoffentwicklung — schnell zu $Cr_3O_4 \cdot H_2O$ oxydiert. Ammoniak erzeugt nach Moberg einen himmelblauen, nach Péligot[48]) einen weißlich grünen Niederschlag; in Gegenwart von Ammonsalzen tritt keine Fällung ein (vgl. Ferrosalze!), die blaue ammoniakalische Flüssigkeit wird an der Luft durch Oxydation rot, wobei Chromiammine entstehen. Kaliumsulfid erzeugt einen schwarzen, im Überschuß des Lösungsmittels unlöslichen, schwefelhaltigen Niederschlag. Kaliumcyanid gibt einen weißen, Kaliumferrocyanid einen hellgrünen Niederschlag. Natriumphosphat und -borat liefern eine blaue, Kaliumsulfit eine ziegelrote (?) Fällung. Carbonate im Überschuß erzeugen je nach Menge und Temperatur braungelbe bis rotbraune Niederschläge. Mit Natriumacetat tritt eine sehr charakteristische Rotfärbung und bei nicht zu verdünnten Lösungen ein roter Niederschlag von Chromoacetat auf; ebenso sollen Benzoat und Succinat rötliche Fällungen liefern. Oxalsäure schlägt gelbes, sehr wenig lösliches Chromooxalat nieder. Chromosalzlösungen absorbieren Sauerstoff (s. oben) und — wie Ferrosalze — Stickoxyd, wobei sie sich schön tief rot färben, doch geben sie kein Gas wieder ab, wie die Eisensalze, sondern erleiden durch das Stickoxyd sehr bald Oxydation (Chesneau[340]), indem Ammoniak und Hydroxylamin gebildet wird*) (Kohlschütter[455]). Auch Acetylen wird von ammoniakalischen Chromosalzlösungen absorbiert und als Äthylen wieder abgegeben (Berthelot[143]). Vgl. auch die auf S. 51 angeführten Reduktionswirkungen.

Anwendung der Chromoverbindungen. Wegen ihres starken Reduktionsvermögens haben Chromosalze in der Färberei zur Reduktion von Indigo Anwendung gefunden.

Für die analytische und die Laboratoriums-Praxis sind sie als Absorptionsmittel für Sauerstoff aus Gasgemischen vorgeschlagen worden. Da jedoch die sauren Lösungen freiwillig Wasserstoff entwickeln, so ist ihre Anwendung zur Reinigung von Wasserstoff und Stickstoff nur für präparative Zwecke unbedenklich; für die quantitative Sauerstoffabsorption aber kämen nur neutrale Lösungen in Betracht (zweckmäßig eine durch Zink reduzierte, mit überschüssigem Zink versetzte Lösung); jedoch halten Anderson und Riffe[1366]) Chromochlorid nur in besonderen Fällen in der Gasanalyse für brauchbar.

---

*) Näheres über diese Reaktion siehe unter Chromochlorid S. 59.

Die einzelnen Chromoverbindungen.

Chromofluorid CrF_2 ist bisher nur wasserfrei dargestellt worden und zwar durch Einwirkung von gasförmigen Fluorwasserstoff auf Chrom bei Rotglut oder auf Chromochlorid ($CrCl_2$) bei gewöhnlicher Temperatur (Poulenc[283]). Chromofluorid ist grün, perlmutterglänzend, hat die Dichte 4,11; schmilzt bei etwa 1100°, verflüchtigt sich aber bei 1300° noch nicht. Es ist — darin ähnlich dem Calciumfluorid — wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Kochende Salzsäure löst es, dagegen wird es kaum angegriffen von Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei dunkler Rotglut wird es von Wasserstoff reduziert, von Wasserdampf und Luft in Cr_2O_3 und von Schwefelwasserstoff in CrS übergeführt. Über das Reduktionspotential der Chromofluoridlösungen und den Verlauf der Auflösung von Chrom in Fluorwasserstoffsäure siehe S. 50 und 54.

Chromochlorid. Neben dem Anhydrid sind mehrere Hydrate bekannt.

Wasserfreies Chromochlorid $CrCl_2$ erhält man 1. bei Einwirkung von Chlor auf ein überschüssiges Gemisch von Chromioxyd und Kohle bei hoher Temperatur (Péligot[48]), 2. beim Überleiten von Chlorwasserstoffgas über rotglühendes Chrommetall (Ufer[112], Moissan[204]), 3. bei Reduktion von Chromichlorid bei Rotglut mit Wasserstoff (Moberg[71], Péligot[48]) oder mit Ammoniumchloriddampf (Moissan[204a]), 4. durch vorsichtiges Entwässern der Hydrate (Recoura[233], Knight u. Rich[1185]). Zur praktischen Darstellung kommen von diesen Verfahren jetzt nur 2. und 3. in Betracht.

Bei Reduktion von $CrCl_3$ mit Wasserstoff muß dieser sehr rein und trocken sein; der Vorgang erfordert lange Zeit und hohe Temperatur; doch kann bei zu starker Hitze auch Metall entstehen. Nach Döring[424] ist die Reaktion $2\,CrCl_3 + H_2 \rightarrow 2\,CrCl_2 + 2\,HCl$ umkehrbar. Wesentlich ergiebiger ist die Reduktion mit Ammoniumchloriddämpfen[204a]), die man bei Rotglut im Hartglasrohr oder für größere Mengen im hessischen Tiegel ausführt, indem man den mit violettem Chromichlorid und Ammoniumchlorid gefüllten Tiegel erhitzt und zeitweilig festes Ammoniumchlorid nachträgt. Noch einfacher dürfte jetzt das Ufer-Moissansche Verfahren sein, nach dem man aluminothermisches Chrom in kleinen Stücken im Hartglasrohr in trockenem Chlorwasserstoff auf starke Rotglut erhitzt: $Cr + 2\,HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$. Bei zu langer Einwirkung des Chlorwasserstoffs kann nach Döring auch Chromichlorid entstehen (siehe oben).

Je nach Darstellungsweise und -temperatur erhält man das Chromochlorid als weiße Pseudomorphosen nach $CrCl_3$, als seidenglänzende Nadeln oder als geschmolzene faserige Masse von der Dichte $d\,\frac{14^0}{4^0} = 2{,}751$ (Grabfield[221]), leicht schmelzbar, aber schwer flüchtig. Als Dampfdichte fanden Nilson und Pettersson[245]) zwischen 1300° und 1400° 7,80, zwischen 1400° und 1500° 7,27, zwischen 1500° und 1600° 6,22; da sich die theoretische Dampfdichte zu 4,26 berechnet, so sind auch bei sehr hohen Temperaturen noch komplexe Molekeln vorhanden. Chromochlorid ist sehr hygroskopisch und leicht in Wasser löslich. Die Lösungswärme beträgt nach Recoura[233]) + 18600 cal für 1 Mol. An trockener Luft ist es recht beständig, an feuchter oxydiert es sich zu Cr_2Cl_4O. Bei dem Vorgang $2\,CrCl_2$ (gelöst) $+ O \rightarrow Cr_2Cl_4O$ (gelöst) werden 100800 cal entwickelt[233]). $CrCl_2$ absorbiert in Ammoniakgas 6 Mole NH_3, von denen 3 im Vakuum wieder entweichen (Peters[559a, 1225]). Dampf-

spannungen und Dissoziationswärme dieser Ammoniakate haben Ephraim und Millmann[1397]) bestimmt.

Hydrate von Chromochlorid. Seit längerer Zeit bekannt sind das 6-Hydrat $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ und das dunkelblaue 4-Hydrat; später beschrieben Knight und Rich[1185]) noch ein hellblaues 3-Hydrat und ein hellgrünes 2-Hydrat; sie fanden außerdem ein dunkelgrünes Isomeres des 4-Hydrates auf.

Die Existenzgebiete dieser verschiedenen Hydrate werden durch die folgende schematische Zeichnung (Fig. 3) dargestellt, in der die Abszissen die Temperatur bedeuten, während als Ordinaten willkürliche Werte eingetragen sind, die Löslichkeit oder Dampfdruck der Hydrate bezeichnen sollen. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf stabile, die gestrichelten auf instabile

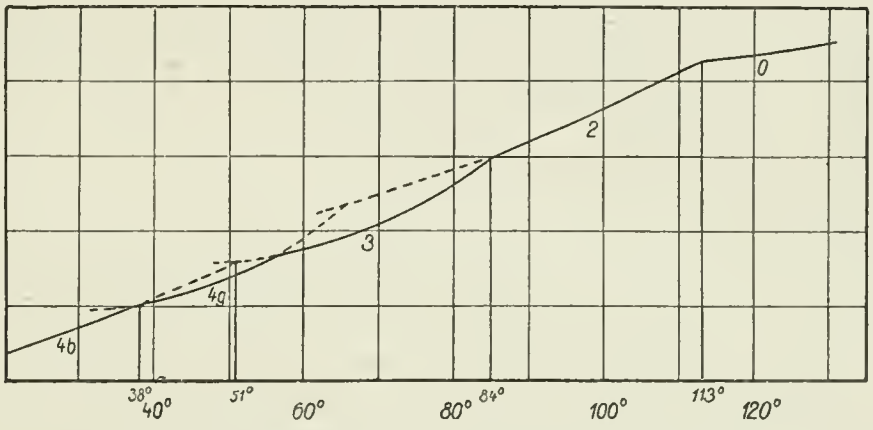


Fig. 3. Existenzgebiete der Chromochloridhydrate
4b = $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, dunkelblau
4g = „ „ dunkelgrün
3 = $CrCl_2 \cdot 3H_2O$, blaßblau
2 = $CrCl_2 \cdot 2H_2O$, hellgrün
0 = $CrCl_2$, weiß.

Stoffe. Die Umwandlung der verschiedenen Hydrate ineinander erfolgt nach Knight und Rich meist direkt und umkehrbar.

Chromochlorid-6-Hydrat $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ erhielt Moissan[204]) beim Abkühlen einer konzentrierten Chromochloridlösung auf 0° in blauen, rechtwinkligen Prismen, die sich wie das dunkelblaue 4-Hydrat verhalten.

Dunkelblaues Chromochlorid-4-Hydrat $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ bildet sich immer, wenn man eine Chromochloridlösung unterhalb 50° im luftleeren Raum schnell trocken dampft (Knight u. Rich[1185])); Recoura[233]) erhielt es bei 0° durch Fällung mit Chlorwasserstoff in Kristallnädelchen; aus den wasserärmeren Hydraten entsteht es beim Anfeuchten mit kaltem Wasser[1185]). Es oxydiert sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung. Die Lösungswärme in Wasser beträgt für 1 Mol 2000 cal; mit Rücksicht auf die Lösungswärme des Anhydrides ergibt sich dann die Verbindungswärme $CrCl_2 + 4H_2O$ (fl.) $\rightarrow CrCl_2 \cdot 4H_2O + 16600$ cal (Recoura[233])). Über die Gefrierpunkte der Lösungen und die Konstitution siehe S. 59.

Dunkelgrünes Chromochlorid-4-Hydrat $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, ein Isomeres des soeben beschriebenen dunkelblauen Hydrates, entsteht nach Knight und Rich[553, 1185]) aus diesem direkt (unter welchen Bedingungen ist nicht angegeben), oder wenn man Chromochloridlösungen langsam oder mit Unterbrechungen bei etwa 50° eindampft; es läßt sich auch direkt wieder

in das dunkelblaue Isomere zurückverwandeln. Sein Existenzgebiet ergibt sich aus Fig. 3. Seine frische Lösung ist grün (siehe S. 59).

Blaßblaues Chromochlorid-3-Hydrat $CrCl_2 \cdot 3H_2O$ entsteht durch Entwässerung des blauen 4-Hydrates im Vakuum bei 50°; sein Existenzgebiet ergibt sich aus Fig. 3. Tensimetrisch ergab sich der Umwandlungspunkt

$$CrCl_2 \cdot 4H_2O \text{ (blau)} \rightleftarrows CrCl_2 \cdot 3H_2O + \text{Lösung}$$

zu 49° (Knight und Rich[1185]).

Hellgrünes Chromochlorid-2-Hydrat $CrCl_2 \cdot 2H_2O$ wird dargestellt durch Entwässerung des blauen 4-Hydrates bei 70 bis 80° im Vakuum; sein Existenzgebiet vgl. in Fig. 3.

Der Umwandlungspunkt:

$$CrCl_2 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CrCl_2 \cdot 2H_2O + \text{Lösung}$$

ist tensimetrisch und dilatometrisch zu 84 bis 85° gefunden worden (Knight und Rich[1185]). $CrCl_2 \cdot 2H_2O$ und $CrCl_2 \cdot 3H_2O$ gehen bei Berührung mit kaltem Wasser in $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ (blau) über, mit dem sie auch konstitutionell übereinstimmen (siehe S. 59).

Zur Darstellung von Chromochloridlösung ist es nicht erforderlich, vom Anhydrid auszugehen, vielmehr ist es einfacher, Chromichloridlösung mit Zink oder elektrolytisch zu reduzieren oder Chrommetall in Chlorwasserstoffsäure zu lösen. Die Theorie der Reduktion, sowie die Erscheinungen beim Auflösen des Chroms sind bereits oben (S. 54) ausführlich besprochen; da aber das Reduktionsverfahren sehr häufig zur Darstellung von Chromosalzlösungen benutzt wird, die entweder selbst oder nur als Zwischenprodukte Verwendung finden sollen, so mag die Arbeitsweise näher mitgeteilt werden: Nach Recoura[233]) bringt man in einen Kolben von 3 l Inhalt 300 bis 400 g gekörntes Zink, 50 g feingepulvertes Kaliumbichromat, 300 ccm rauchende Salzsäure und 200 ccm Wasser; nach der sehr heftigen Reaktion wird die Lösung blau; um sie aufzubewahren, muß man den Kolben, sobald die heftigste Wasserstoffentwicklung vorüber ist, in geeigneter Weise gegen Luftzutritt schützen. Nach einer anderen Vorschrift [von Loewel, angegeben von Baugé[310])] löst man 735 g Kaliumbichromat in 2250 ccm rauchender Salzsäure und 7500 ccm Wasser, erhitzt und reduziert mit 300 ccm Alkohol; sodann konzentriert man auf 1000 ccm, läßt erkalten, gießt vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab und wäscht dies mit wenig Wasser aus, so daß schließlich die Chromichloridlösung 2000 ccm beträgt. Sie wird mit 300 g gekörntem Zink und Salzsäure reduziert.

Zur Reinigung der so hergestellten Chromochloridlösungen von Zink und Alkalisalzen drückt man sie in einen mit kohlensäuregesättigter Natriumacetatlösung gefüllten Kolben, wäscht das dabei sich abscheidende rote Chromoacetat mit luftfreiem Wasser völlig zink- und alkalisalzfrei und löst es schließlich in möglichst wenig Salzsäure, alles unter völligem Luftabschluß.

Dieses Verfahren, nach dem man natürlich durch Lösen des Acetates in Säuren auch andere Chromosalzlösungen bereiten kann, hat jetzt etwas an Bedeutung verloren, da man aus dem Metall leicht das Chromochloridanhydrid und durch Lösen in warmer Salzsäure auch eine ziemlich reine Chromochloridlösung unmittelbar herstellen kann und da neuerdings auch die Versuchsbedingungen zur elektrolytischen Herstellung von Chromosalzlösungen genauer bekannt geworden sind (siehe S. 53).

Eigenschaften der Chromochloridlösungen. Die Lösungen des Chromochlorids und seiner Hydrate (ausgenommen grünes 4-Hydrat) sind in

der Kälte und bei mittlerer Temperatur blau; heiße, konzentrierte, saure Lösungen sind jedoch nach Prudhomme[268]) und Knight und Rich[1185]) grün, indem sich unter diesen Bedingungen die dem grünen 4-Hydrat (dessen Lösungen auch grün sind) entsprechende Verbindung bildet. Die Gefrierpunktserniedrigung (Δ) des blauen 4-Hydrats haben Knight und Rich[1185]) bestimmt:

Mol auf 1000 g Wasser	Δ	Dissoziation ($CrCl_2 \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot} + 2Cl'$)
0,1996	1,059°	93 Proz.
0,1037	0,526°	87 „

Beim grünen 4-Hydrat sind die Gefrierpunktserniedrigungen geringer, woraus zu schließen ist, daß diese Verbindung nicht normal dissoziiert, während in den blauen Lösungen normal dissoziierendes $CrCl_2$ vorhanden ist. Blaues 4-Hydrat, hellblaues 3-Hydrat und hellgrünes 2-Hydrat würden demnach konstitutionell übereinstimmen, während grünes 4-Hydrat als eine komplexere Verbindung zu betrachten wäre.

Über den Magnetismus von Chromochlorid vgl. Weber[1224]).

Die chemischen Eigenschaften der Chromochloridlösungen sind bereits im allgemeinen gekennzeichnet worden; nur die von Chesneau[340]) untersuchte Absorption von Stickoxyd in Chromochloridlösungen bedarf noch einiger Worte. Auf je drei Mole $CrCl_2$ wird unter Wärmeentwicklung 1 Mol NO aufgenommen, doch schwankt diese Zahl zwischen 0,87 und 1,2, je nachdem die Absorption in saurer oder neutraler Lösung, schnell oder langsam erfolgt. Bei der Aufnahme des Stickoxyds färbt sich die Lösung schön rot, und zwar um so schöner, je schneller die Sättigung erfolgt. Nach 2 bis 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell bei 100°, schlägt die Farbe der Lösung in braungrün um. Im Gegensatz zu Ferrosalzlösungen geben Chromochloridlösungen das Stickoxyd als solches nicht wieder ab. Nach Chesneaus Auffassung entsteht zuerst eine Verbindung $(CrCl_2)_3NO$, die im Sinne der folgenden Gleichung reagiert:

$$2([CrCl_2]_3NO) + 3H_2O \rightarrow 3Cr_2Cl_4O + 2NH_2OH$$
$$\text{und } 4CrCl_2 + 2[(CrCl_2)_3NO] + 3H_2O \rightarrow 5Cr_2Cl_4O + 2NH_3.$$

Nach Kohlschütter[458]) findet jedoch keine Bildung einer Nitrosoverbindung statt, vielmehr wird das absorbierte NO sofort in neutraler Lösung zu NH_3, in saurer Lösung zu NH_2OH reduziert. Da die Ammoniakbildung mehr Chromosalz erfordert, erklärt es sich, daß in neutraler Lösung weniger NO absorbiert wird. Die zuerst auftretende Rotfärbung ist nach Kohlschütter auf Bildung eines basischen Aquochromisalzes zurückzuführen; jedenfalls enthält die Lösung sofort nach der Stickoxydabsorption nur Chromisalz. Diese Tatsachen sind ein Beweis des außerordentlichen Reduktionsvermögens der Chromosalze.

Ein saures Chromochlorid $2CrCl_2 \cdot 2HCl \cdot 13H_2O$ entsteht nach Recoura[233]) bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in konzentrierte Chromochloridlösung bei 0° in weißen Kristallen, die sehr leicht HCl abgeben.

Eine Hydrazinverbindung $CrCl_2 \cdot 2N_2H_4$ erhielten Traube und Passarge[1263]) bei Zusatz von Hydrazinhydrat zu einer Chromochloridlösung als fliederfarbigen, sehr wenig löslichen Niederschlag von großer Beständigkeit an der Luft; er löst sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe und ist auch in Säuren löslich.

Chromobromid $CrBr_2$ — bisher nur in wasserfreiem Zustand bekannt — ist dargestellt worden 1. durch Reduktion von Chromibromid mit Wasserstoff (Wöhler und Bauck[113]), Moissan[204b])), 2. aus Metall und trockenem Bromwasserstoff bei hoher Temperatur (Moissan[204b])) oder 3. aus Metall (im Überschuß) und Bromdampf im Stickstoffstrom[204b]). Eine Lösung des Salzes ist leicht aus Chrommetall oder Acetat und Bromwasserstoffsäure herstellbar (wie beim Chlorid). Chromobromid ist weiß, nach dem Schmelzen gelb; in Wasser löst es sich unter starker Wärmeentwicklung; auch in Alkohol ist es löslich. In ganz trockener Luft ist es haltbar, leicht oxydierbar dagegen im feuchten Zustand[204b]).

Die Hydrazinverbindung $CrBr_2 \cdot 2N_2H_4$ wird nach Traube und Passarge[1263]) genau wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt, der sie auch in Eigenschaften und Verhalten durchaus entspricht.

Chromojodid CrJ_2 ist — wasserfrei — von Moissan[204b]) durch Reduktion von Chromijodid mit Wasserstoff dargestellt worden; seine Lösung erhält man leicht aus Metall und Jodwasserstoffsäure (Döring[489])) und wie die des Chlorids. Chromojodid ist weißgrau und verhält sich wie Bromid und Chlorid. Es vereinigt sich mit Hydrazin zu $CrJ_2 \cdot 2N_2H_4$, das graublau und an der Luft recht beständig ist[1263]).

Chromocyanid beschreibt Moissan[220]) als weißen Niederschlag, der sich aus $Cr^{\cdot\cdot}$ und CN' bildet; er ist an der Luft leicht oxydierbar. Seine Verbindung mit Kaliumcyanid, das Chromo-Kaliumcyanid $K_4Cr(CN)_6$, wurde zuerst von Descamps[209]), später eingehender von Christensen[225]) untersucht*). Zur Darstellung wird feuchtes Chromoacetat in einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung (1 : 4) gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen mit festem Kaliumcyanid versetzt, worauf sich ein dunkelblauer kristallinischer Niederschlag des Salzes abscheidet, der sehr zersetzlich ist. Chromo-Kaliumcyanid löst sich mit roter Farbe in Wasser, und diese Lösung gibt mit $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ rötliche, mit $Pb^{\cdot\cdot}$ gelbe, mit $Hg^{\cdot\cdot}$ blaugrüne, mit $Fe^{\cdot\cdot}$ rote Fällungen, die sehr zersetzlich sind. Nach allem scheint die a priori zu erwartende weitgehende Analogie mit Ferro-Kaliumcyanid nicht vorhanden zu sein, dagegen Ähnlichkeit mit den analogen Kobalt- und Mangansalzen.

Chromorhodanid ist bisher nicht bekannt. Seine Verbindung mit Natriumrhodanid, das Chromo-Natriumrhodanid $CrNa_3(CNS)_5 \cdot 11H_2O$, erhielt Koppel[477]) durch Auflösen von feuchtem Chromoacetat in einer möglichst konzentrierten Natriumrhodanidlösung unter Kühlung; aus der dunkelblauen Lösung scheiden sich reichlich kleine Nadeln von der Farbe des Kupferoxydammoniaks ab, die nach dem Trocknen relativ beständig und sehr hygroskopisch sind. Die Zusammensetzung der Verbindung ist auffallend. Kalium- und Ammoniumrhodanidlösung nehmen Chromoacetat gleichfalls mit dunkelblauer Farbe auf, ohne jedoch feste Verbindungen zu liefern (Koppel[477])). Die durch Ausschütteln einer mit viel Ammoniumrhodanid versetzten Chromochloridlösung mit Amylalkohol entstehende blaue Flüssigkeit, die wohl Chromo-Ammoniumrhodanid enthält, absorbiert kein NO, sondern wird dadurch nur oxydiert (Sand und Burger[491])).

Chromohydroxyd $Cr(OH)_2$ entsteht nach Moberg[71]) aus Chromosalzen durch luftfreie Kalilauge als gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen

*) Moissan hat mehrfach[204c, 220]) irrtümlich das gelbe $K_3Cr^{III}(CN)_6$ als Chromosalz beschrieben.

in ganz luftfreier Atmosphäre dunkelbraun wird, dann auch luftbeständig ist und sich in Säuren wenig löst. Ob Moberg jemals reines Hydroxyd in Händen hatte, erscheint bei der großen Oxydierbarkeit unwahrscheinlich, besonders da das frische Hydroxyd nach Péligot[48]) unter Wasserstoffentwicklung in Oxyduloxyd übergeht (siehe S. 127).

Chromooxyd CrO kann durch Reduktion von Cr_2O_3 direkt nicht erhalten werden. Es bildet sich nach Férée[402]) an der Luft aus Chromamalgam, indem dieses sich mit einem schwarzen Pulver von der angegebenen Zusammensetzung bedeckt. Besser gelingt[1312]) die Darstellung, wenn man das Quecksilber des Amalgams mit verdünnter Salpetersäure weglöst. Beim Reiben und Erhitzen von CrO an der Luft entsteht unter Erglühen Cr_2O_3; im Vakuum verändert es sich auch nicht bei Rotglut. In Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, in Schwefel- und Salpetersäure ist es unlöslich. Von Wasserstoff wird CrO bei 1000° zu Metall reduziert; von Kohlenoxyd wird es bei 400° nicht verändert, bei 1000° aber in Carbid (Cr_3C_2) verwandelt, dem etwas Chromioxyd beigemischt ist.

Chromosulfid CrS hat sich in einem mexikanischen Meteoreisen gefunden und ist als Daubrelit bezeichnet worden [Smith[181])]; künstlich erhält man es in amorpher Form nach Moissan[198]) durch Reduktion von Chromisulfid im Wasserstoffstrom bei hoher Temperatur oder durch Erhitzen von Chromochlorid oder -oxalat auf 440° in Schwefelwasserstoff. Kristallisiert kann man es nach Mourlot[311]) in großem Maßstabe aus Chrom und Schwefelwasserstoff bei sehr hoher Temperatur, am besten im elektrischen Röhrenofen erhalten.

Das amorphe Sulfid ist schwarz oder grau, hat die Dichte 3,91 (14°) und die magnetische Susceptibilität $\varkappa \cdot 10^6 = +28{,}4$ (Wedekind und Horst[1343])); es verbrennt leicht zu Oxyd und gibt mit Chlor Chromichlorid[198]).

Das aus dem Schmelzfluß kristallisierte Sulfid ist sehr hart, hat die Dichte 4,08 und zeigt sich gegen chemische Einflüsse sehr beständig; so z. B. greift Fluor es erst in der Wärme an und Wasserstoff reduziert es noch nicht bei 1200°[311]).

Ein wasserhaltiges Sulfid $CrS \cdot xH_2O$ (?) erhält man bei Fällung von Chromosalzen mit Kaliumsulfid; es ist im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich.

Chromoselenid CrSe entsteht analog dem Sulfid bei der Reduktion von Chromiselenid oder beim Erhitzen von Chromochlorid in Selenwasserstoff; es ist ein schwarzes Pulver (Moissan[198])).

Chromosulfat kennt man bisher nur in Form seiner Hydrate.

Chromosulfat-1-Hydrat $CrSO_4 \cdot H_2O$ erhielt Moissan[204d]) aus einer Lösung von feuchtem Chromoacetat in einem großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure als weißes Kristallpulver, das nach Auswaschen mit Alkohol an trockener Luft relativ beständig ist. Ein besonderes Verfahren, das vielleicht auch auf andere Salze Anwendung finden kann, ist Boehringer u. Söhne[341]) patentiert. Es beruht auf der elektrolytischen Reduktion stark schwefelsaurer Chromisulfatlösungen mit Diaphragma, wobei sich an der Kathode direkt festes Salz abscheiden soll. Über die Bedingungen bei der elektrolytischen Reduktion vgl. auch S. 53.

In Berührung mit wenig Wasser geht das 1-Hydrat über in Chromosulfat-7-Hydrat $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ [Moissan[204d])], das auch durch Abkühlen hinreichend konzentrierter Chromosulfatlösungen erhalten wurde.

Diese Lösungen stellt man entweder durch Behandeln von Acetat oder Metall mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Reduktion von Chromisulfat mit Zink her (siehe S. 53). Das 7-Hydrat bildet blaue Kristalle, die mit Ferrosulfat-7-Hydrat isomorph sind. Die bei 0° gesättigte Lösung enthält in 100 ccm 12,35 g des Salzes. In Alkohol ist es kaum löslich; an der Luft oxydiert es sich leicht. Seine Lösungen zeigen normales Verhalten[204d]). Die Isomorphie mit Ferrosulfat-7-Hydrat zeigt die Zugehörigkeit des Chromosulfates zur großen Gruppe der Vitriole, die noch deutlicher zum Ausdruck kommt durch die Existenz der für diese charakteristischen Doppelsalze vom Typus $CrR_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$:

Chromo-Kaliumsulfat $CrK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ erhielt zuerst Péligot[48]) aus Chromochlorid und Kaliumsulfat und später Moissan[204d]) aus dem Lösungsgemisch der Einzelsalze. Das Salz bildet große blaue Kristalle, die wahrscheinlich mit dem Eisensalz isomorph sind.

Chromo-Ammoniumsulfat $Cr(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ stellte Laurent[395]) aus den gemischten Lösungen der Einzelsalze her. Es bildet blaue Kristalle, die wahrscheinlich dem Kaliumsalz isomorph sind. 100 ccm einer bei 20° gesättigten Lösung enthalten 55 g des Salzes. In Alkohol ist es unlöslich.

Chromo-Hydraziniumsulfat $CrSO_4 \cdot (N_2H_4)_2H_2SO_4$ erhielten Traube und Passarge[1263]) aus Chromosulfatlösung und Hydraziniumsulfat als blaues Kristallpulver, das in Wasser mit hellblauer, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löslich ist.

Chromophosphat. Natriumphosphat erzeugt in Chromosalzlösungen einen hellblauen Niederschlag, der nach Moissan[204d]) Chromophosphat $Cr_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ist. Er löst sich leicht in Säuren und geht an der Luft in Chromiphosphat über.

Chromothiopyrophosphat $Cr_2P_2S_7$ wurde von Ferrand[312]) durch Schmelzen von Chrom mit rotem Phosphor und Schwefel als schwarzes Kristallpulver erhalten, das sich an feuchter Luft zersetzt.

Chromocarbonat und seine Doppelsalze. Bei Einwirkung von Alkalicarbonaten auf überschüssige Chromosalzlösung erhält man einen grauweißen amorphen und höchst veränderlichen Niederschlag (Moberg[71]), Moissan[204d])), dessen Zusammensetzung nach letztem annähernd der Formel $CrCO_3 \cdot xH_2O$ entspricht. Wird dagegen das Carbonat im Überschuß angewendet, so entstehen gelbe oder rote kristallinische Stoffe, welche nach Baugés eingehender Untersuchung[310]) Chromo-Alkalicarbonate sind und sich durch bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen. Zur Darstellung dieser Verbindungen läßt man im Kohlensäurestrom auf reines feuchtes Chromoacetat Alkalicarbonat- oder -bicarbonatlösung einwirken; das Acetat löst sich dann zunächst, aber bald beginnt die Abscheidung der kristallisierten Doppelcarbonate, die durch Erhöhung der Carbonatkonzentration vervollständigt werden kann.

Chromo-Kaliumcarbonat $K_2Cr(CO_3)_2 \cdot 1{,}5H_2O$ erhält man in der angegebenen Weise bei Anwendung von K_2CO_3 oder $KHCO_3$ als gelbes, aus mikroskopischen hexagonalen Prismen bestehendes Kristallpulver. Es wird beim Erwärmen braun, beim Abkühlen wieder gelb; oberhalb 280° zersetzt es sich. Das frische Salz löst sich mit gelbbrauner Farbe in Wasser, doch nimmt die Löslichkeit (infolge Polymerisation?) allmählich beträchtlich ab. In siedendem Wasser tritt unter Wasserstoffentwicklung Oxydation ein. Aus

dem gelben Hydrat bildet sich beim Erwärmen mit Wasser ein rotes Hydrat, das auch direkt gewonnen werden kann, dessen Zusammensetzung bisher jedoch noch nicht ermittelt ist[310]).

Chromo-Natriumcarbonat. a) Rotes Hydrat $Na_2Cr(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$ wurde in der beschriebenen Weise unter Anwendung von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ dargestellt; es bildet rotbraune, mikroskopische rautenförmige Tafeln. In bezug auf Löslichkeit und gegen siedendes Wasser verhält es sich wie das Kaliumsalz, doch scheint es etwas zersetzlicher zu sein. Im indifferenten Gasstrom gibt es langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 100° 9 Mole Wasser ab und geht in b) gelbes Hydrat $Na_2Cr(CO_3)_2 \cdot H_2O$ über, das beim Erwärmen braun wird und sich oberhalb 300° zersetzt; in kaltem Wasser hydratisiert es sich wieder, in heißem tritt Oxydation ein; im ganzen ist es beständiger als das 10-Hydrat[310]).

Chromo-Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2Cr(CO_3)_2 \cdot H_2O$ erhält man in der oben beschriebenen Weise oder durch Sättigen einer ammoniakalischen Lösung des Acetates mit Kohlensäure; es ist ein gelbes, in Wasser lösliches Kristallpulver, das leicht Ammoniak abgibt und sich im übrigen ähnlich wie die Alkalisalze verhält.

Ähnlich wie die beschriebenen ließen sich auch Lithium- und Magnesium-Chromocarbonat darstellen, wenn auch nicht analysenrein. Mit Barium, Strontium, Calcium konnten keine Doppelsalze erhalten werden[310]).

Chromoformiat entsteht nach Moissan[220]) durch Umsetzung von Chromochlorid mit Natriumformiat als roter, dem Acetat sehr ähnlicher Niederschlag. Traube und Goodson[1367]) haben es aus einer durch Elektrolyse gewonnenen Chromochloridlösung durch festes Natriumformiat in der Wärme abscheiden und unter Zusatz von Ameisensäure umkristallisieren können. Es bildet rote Würfel, die eine tiefblaue Lösung geben.

Bei Zusatz von Ammoniumformiat zu einer konzentrierten Chromochloridlösung erhält man hellbraunrotes Chromo-Ammoniumformiat $Cr(NH_4)(HCO_2)_3$, das nur wenig beständig ist[1367]).

Chromoacetat $Cr(CH_3CO_2)_2 + aq$ wurde bereits von Péligot[48]) untersucht, seitdem hat es vielfach als Ausgangsstoff für andere Chromosalze gedient. Zu seiner Darstellung wird am einfachsten die durch Zink reduzierte Chromochloridlösung benutzt, welche man unter Luftabschluß in eine ziemlich konzentrierte, mit Kohlensäure gesättigte Natriumacetatlösung hineinfiltriert, wobei das wenig lösliche Chromoacetat ausfällt, während Zink in Lösung bleibt; durch Auswaschen mit luftfreiem Wasser kann man Zink und Alkalisalze völlig entfernen*). Natürlich kann man auch reine Chromosalzlösungen anwenden, wodurch das Auswaschen erleichtert wird.

Chromoacetat bildet kleine, glänzende, rote Kristalle und ist wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser mit roter Farbe löslich. In feuchtem und trockenem Zustande absorbiert es aus der Luft sehr energisch Sauerstoff. Wird es in feuchtem Zustande unter Kohlensäure aufbewahrt, so ist es ziemlich haltbar. In den meisten Säuren löst es sich, und auch mit vielen Salzen setzt es sich leicht um (vgl. Carbonat, Cyanid, Rhodanid).

Chromooxalat $CrC_2O_4 \cdot H_2O$ wird nach Moissan[204a, d]) dargestellt durch Kochen von Chromoacetat mit der gerade zur Umsetzung er-

*) Dies früher viel benutzte Verfahren, welches eine einfache Entfernung des Zinks aus den reduzierten Chromosalzlösungen ermöglicht, hat seit der leichteren Zugänglichkeit des Metalls an Bedeutung verloren.

forderlichen Oxalsäuremenge im Kohlensäurestrom, wobei die Essigsäure abdestilliert und das sehr wenig lösliche Oxalat sich zu Boden setzt. Ein Teil des Chroms wird bei dieser Reaktion stets oxydiert.

Chromooxalat ist ein gelbes kristallinisches Pulver von der Dichte 2,468, das dem Ferrooxalat ähnlich ist; in Wasser löst es sich nur sehr wenig. Von allen Chromosalzen ist es bei weitem das beständigste. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert es sich sogar feucht kaum an der Luft; trocken ist es sehr lange haltbar. Beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff liefert es schwarzes Chromosulfid, in Wasserstoff bei 440° leicht angreifbares Cr_2O_3, in Chlor $CrCl_3$. Doppelsalze sind nicht bekannt.

Chromotartrat $CrC_4H_4O_6$ erhält man nach Baugé[459]) ähnlich wie das Oxalat aus dem Acetat und einer 33proz. Weinsäurelösung. Es ist ein hellblaues, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver von der Dichte 2,33, das sich an der Luft langsam unter Grünfärbung oxydiert, unlöslich in kaltem und heißem Wasser sowie in konzentrierter Essigsäure, löslich in anderen Säuren. Durch Alkalicarbonate geht das Salz in die entsprechenden Doppelcarbonate über.

Verbindungen des dreiwertigen Chroms, Chromiverbindungen.

Mit Verbindungen des dreiwertigen Chroms ist man bereits seit der Entdeckung dieses Elementes bekannt. Es sind durchweg sehr beständige Stoffe, die sich leicht durch Oxydation der Chromosalze oder durch Reduktion der Chromate bilden.

Zu ihrer Darstellung geht man nur selten vom Metall aus; in den weitaus meisten Fällen bereitet man sie aus den bei der technischen Verarbeitung der Chromerze zuerst gewonnenen Chromaten, indem man diese in saurer Lösung reduziert*) oder aber daraus Chromihydroxyd oder -oxyd herstellt und diese dann in die Salze überführt.

Unter den Chromiverbindungen sind mehrere Reihen zu unterscheiden. Den einfachsten und wichtigsten Typus stellen die violetten Chromisalze dar, die in Lösung normalerweise Chromikationen $Cr\cdots$**) liefern. Hierzu gehören z. B. eine Anzahl Verbindungen mit den Anionen F', Cl', Br', J', OH', ClO_3', BrO_3', SO_4'', S_2O_6'', NO_3', PO_4''', CH_3CO_2' usw. Andererseits bilden dieselben Anionen aber auch die grünen Chromisalze, die vielfach mit den entsprechenden violetten isomer sind und sich von diesen strukturell dadurch unterscheiden, daß ein Teil des Anions mit dem Chrom zu einem komplexen Kation vereinigt ist; vielfach scheinen mehrere isomere grüne Verbindungen vorhanden zu sein***).

Mit schwächeren Säuren, besonders mit den organischen, bildet das dreiwertige Chrom hauptsächlich Verbindungen, die das Chrom in komplexen Anionen von großer Beständigkeit enthalten, so z. B. mit SO_3'', CN', CNS',

*) Näheres über den Verlauf der Chromatreduktion siehe im Abschnitt „Chromate".

**) Wahrscheinlich stets als $[Cr(H_2O)_6]\cdots$ zu betrachten.

***) Eine Zusammenstellung aller beim Chrom bisher beobachteten Isomeriefälle hat Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 317 (1908) gegeben.

Oxalsäure, Weinsäure usw. Auch in den Chromiten und Sulfochromiten ist das Chrom im negativen Teil der Molekel enthalten.

Endlich existiert noch eine große Gruppe komplexer Ammoniakverbindungen des dreiwertigen Chroms, die unter dem Titel „Chromiammine“ in einem besonderen Abschnitt (S. 204ff.) behandelt werden.

Aus der Bildung all dieser komplexen Anionen und Kationen ergibt sich, daß das dreiwertige Chrom nur eine sehr geringe Elektroaffinität besitzt.

Da die stabileren Komplexverbindungen des dreiwertigen Chroms nach der Individualität des Säurebestandteiles sehr große Verschiedenheiten zeigen, sind sie einer allgemeinen Charakteristik nicht zugänglich; die folgenden Ausführungen beschäftigen sich deswegen vorwiegend mit dem Verhalten der „normalen“ violetten Chromisalze und ihrer grünen Umwandlungsprodukte.

Ionenreaktionen. Die „violetten“ Chromisalze lösen sich meist mit blauvioletter Farbe in Wasser, dagegen meist nicht in Alkohol. Charakteristische Ionenreaktionen von $Cr^{\cdots}$ sind die Fällung von $Cr(OH)_3$ durch Hydroxylion, von Phosphat durch Phosphation und von kristallisiertem violetten Oxalat durch Oxalation. Schwefelwasserstoff und Ferrocyanidion geben keine Fällung, Ammoniumsulfid fällt Hydroxyd, da das Sulfid hydrolysiert wird. Im allgemeinen zeigen die Chromisalze viele Ähnlichkeiten mit denen des $Al^{\cdots}$ und $Fe^{\cdots}$.

Diese Ionenreaktionen unterliegen nun zahlreichen Störungen, 1. in allen Fällen, wo Komplexbildung mit vorhandenen Säuren oder dergl. stattfinden kann*), 2. wegen der Chromitbildung in alkalischen Lösungen, 3. wegen Entstehung von Chromiamminen in Gegenwart von Ammoniak. Inwieweit solche Störungen eintreten, wird in den Übersichten zu den einzelnen Verbindungsklassen angegeben werden.

Umwandlungserscheinungen der Lösungen. Die violetten Chromisalze zeichnen sich durch die höchst bemerkenswerte Eigenschaft aus, sehr leicht in grüne Chromisalze überzugehen, die den ersten entweder isomer oder wenigstens nahe verwandt sind. Die Umwandlung erfolgt bei den festen Stoffen bei höherer Temperatur unter Abgabe von Wasser (und teilweiser Schmelzung), sie geht aber auch in Lösung vor sich. Da diese Umwandlung von einem sehr auffälligen Farbwechsel begleitet ist, so wurde sie schon frühzeitig bemerkt und, besonders beim Chromalaun $CrK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, eingehend beobachtet.

Eine kalt bereitete frische Chromalaunlösung ist violett und zeigt das Verhalten eines normal dissoziierten Salzes; sie scheidet bei Konzentrierung festes Salz unverändert aus. Beim Erwärmen wird sie — bereits bei etwa 60^0 — schnell grün, und mit der Farbe haben sich auch alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösung geändert. Die grüne „modifizierte“ Lösung gibt keine Kristalle mehr, sondern liefert beim Einengen einen Sirup; die $Cr^{\cdots}$-reaktionen sind mehr oder weniger verschwunden und auch das Sulfation ist nicht mehr vollständig fällbar. In der Kälte erlangen die modifizierten Lösungen langsam unter Violettfärbung ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder. Ähnlich wie der Chromalaun verhalten sich auch alle anderen violetten Salze.

*) Besonders die organischen Säuren, aber auch Glycerin, verhindern die Ausfällung von Chromihydroxyd[483]).

Über die Ursache der von Farbänderung begleiteten Umwandlung in der Lösung sind sehr verschiedene Ansichten geäußert worden. Während Rose[28]), Hertwig[35]), Berzelius[56]), Frémy[104]) und Loewel[59, 61]) in den beiden Lösungen verschiedene Modifikationen des Chromioxydes annahmen, führten Schrötter[31]) und Etard[191]) die Erscheinungen beim Erwärmen auf Wasserverlust zurück, doch sprach hiergegen Ottos*) Beobachtung, daß unter Vermeidung von Erwärmung die wasserentziehende konzentrierte Schwefelsäure keine Grünfärbung bewirkt, und auch Siewert[135]) fand, daß das blaue Chromsulfat beim Kochen mit absolutem Alkohol nicht grün wird. Nach Krüger[55]) tritt bei der Erwärmung der violetten Lösung eine Spaltung in (grüne) basische Salze und freie Säure ein, wogegen Siewert annahm, daß ein Zerfall in grüne basische und grüne saure Salze stattfände. Endlich äußerten Péligot[58]) und Loewel[59]) die Ansicht, daß in den violetten Salzen alle Säurereste normal gebunden wären, während in den grünen Lösungen ein Teil der Säure in komplexer Form aufträte.

Fast alle diese aus qualitativen Beobachtungen entnommenen Anschauungen enthalten ein Stück Wahrheit, und wenn die erwähnten älteren Autoren zu einer völlig zutreffenden Auffassung über die Verhältnisse in Chromisalzlösungen nicht kommen konnten, so lag das daran, daß einerseits die hier entscheidenden Methoden zum Studium der Lösungen noch fehlten, andererseits die Begriffe für derartige Erscheinungen noch nicht hinreichend entwickelt waren.

Die neuere Periode des Studiums der Chromisalzlösungen wurde eröffnet durch eine Arbeit von Doyer van Cleef[208]) über die Diffusion der verschieden gefärbten Lösungen. Es folgten sehr umfangreiche Untersuchungen von Recoura[233, 306]), die in vielen Beziehungen grundlegend waren, trotzdem Recoura den neueren Anschauungen ganz fremd gegenüberstand. Schließlich haben die messenden Arbeiten von Whitney[316]), Werner und Gubser[409]), Richards und Bonnet[449]), Speransky und besonders Bjerrum und vielen anderen reiche Unterlagen zur Beurteilung der Natur der Umwandlungen in Chromisalzlösungen herbeigeschafft, so daß man jetzt die scheinbar so widerspruchsvollen Erscheinungen zusammenfassen und einheitlich etwa folgendermaßen beschreiben kann:

Die Lösungen der violetten Chromisalze sind keine beständigen Gebilde, sondern unterliegen freiwilligen Umwandlungen, die bei niedriger und mittlerer Temperatur sehr langsam, bei höherer Temperatur ziemlich schnell vor sich gehen und in allen Fällen zu einem von Temperatur, Konzentration und etwaigen Lösungsgenossen abhängigen Gleichgewichtszustande zwischen der violetten Form des Chromisalzes und den grünen Umwandlungsprodukten führen. Mit steigender Temperatur nimmt stets die Menge der letzten zu, so daß diese bei 100° praktisch allein vorhanden sind, während umgekehrt in kalten verdünnten Lösungen die violette Form vorherrscht. Das Gleichgewicht ist von beiden Seiten erreichbar, so daß also die in der Hitze „modifizierten" Lösungen beim Abkühlen eine Rückverwandlung erfahren.

Während die violetten Chromisalze CrR_3 normal dissoziierende Verbindungen sind, die in $Cr^{\cdots}$ und $3R'$ zerfallen, sind die grünen Chromisalze Komplexverbindungen, in deren Lösungen die Reaktionen von $Cr^{\cdots}$ und dem betreffenden Anion mehr oder weniger verschwunden sind.

*) Lehrb. 4. Aufl. 3. Abt. S. 113.

Die grünen komplexen Chromisalze sind z. T. weitgehend hydrolytisch gespalten, wodurch das Auftreten freier Säure in den modifizierten Lösungen bedingt wird. Der Grad der mit der Temperatur zunehmenden Hydrolyse ist natürlich vom Anion abhängig. Auch die Lage des Gleichgewichtes, d. h. die relativen Mengen der violetten und grünen Chromisalze in der Lösung sind unter sonst gleichen Umständen von der Natur des Anions abhängig, ebenso die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht wird, und natürlich auch die Beständigkeit der Komplexe. Alle diese Größen zeigen einen deutlichen Parallelismus zu der auch sonst beobachteten Komplexbildungsfähigkeit der Anionen.

Während z. B. Chrominitratlösung — entsprechend der sehr geringen Neigung von NO_3' zur Komplexbildung — nur bei hoher Temperatur langsam grün wird und beim Abkühlen sofort ihre violette Farbe wieder annimmt, tritt bei dem stärker komplexbildenden Chlorion die Rückverwandlung in Violett viel langsamer ein, und beim Sulfation erscheint die grüne Lösung noch mehr bevorzugt und die Reaktionsgeschwindigkeit noch mehr herabgesetzt.

Die Erfahrungen, die zu den hier entwickelten Vorstellungen führen, sind meist nur qualitativer Natur, und insbesondere ist von den Gleichgewichtsverhältnissen, außer bei den Chloriden, nur wenig bekannt; die Berechtigung dieser Anschauungen ergibt sich aber daraus, daß sie viele Einzelbeobachtungen miteinander im Einklang bringen und eine Erklärung für manche Widersprüche liefern, indem sie diese auf mangelhafte Definition der untersuchten Systeme zurückführen.

In der Tat sind zahlreiche Beobachtungen und Messungen an Chromisalzlösungen bis in die neueste Zeit hinein dadurch entwertet und prüfungsbedürftig geworden, daß die Herstellungsart der Flüssigkeiten und die anderen äußeren Verhältnisse nicht hinreichend genau beschrieben sind, weil man sich über die langsam zum Gleichgewicht führenden Umwandlungen nicht klar war.

Über die besondere Natur der grünen Komplexverbindungen ist bisher nur in wenigen Fällen Sicheres bekannt, obwohl fast alle Untersuchungen gerade auf die Aufklärung dieses Punktes gerichtet waren*); die vielleicht wichtigere Frage nach dem quantitativen Verlauf der Umwandlungen unter den verschiedenen Verhältnissen ist darüber vernachlässigt worden**).

Heterogene Gleichgewichte. Die langsam verlaufenden Umwandlungen in Schmelzen und Lösungen von Chromisalzen bringen es mit sich, daß auch die heterogenen Gleichgewichte, an denen solche flüssige Phasen beteiligt sind, besondere Eigentümlichkeiten zeigen.

Bei der Betrachtung heterogener Gleichgewichte wird gewöhnlich vorausgesetzt, daß das „innere“ Gleichgewicht der einzelnen Phasen sich ebenso schnell einstellt, wie das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen. Tritt aber das innere Gleichgewicht nur langsam ein, so erhält dadurch das System einen neuen Freiheitsgrad; wenn also unter diesen Umständen in einem System von n Komponenten mit $n + 1$ Phasen die Temperatur bestimmt ist,

*) Wyrouboff[428]) hat vom Standpunkte der Strukturchemie ausgehend seine Ansichten über die Konstitution der verschiedenen Chromisalze in einer umfangreichen Abhandlung niedergelegt.

**) Skrabal[545a]) hat sich mit der Frage beschäftigt, welche Form der Chromisalze sich bei Reduktion von Chromaten bildet; über die Ergebnisse s. S. 317.

so ist dadurch noch nicht die Konzentration der flüssigen Phase eindeutig gegeben, sie kann vielmehr je nach dem inneren Zustand verschiedene Werte haben. Ein System aus einer Komponente verhält sich also wie ein binäres, ein binäres wie ein ternäres usw. Die vollständige Theorie solcher „pseudounären", „pseudobinären" Systeme ist von Bakhuis-Roozeboom und Aten[479]) entwickelt worden, und es muß wegen der Einzelheiten auf diese Arbeit verwiesen werden*).

Unter der Voraussetzung also, daß die Umwandlung langsamer vor sich geht als die Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes — was durchaus nicht in allen Fällen zutrifft —, ist demnach ein reines Chromisalz ein pseudounäres System und verhält sich binär, während das Zweikomponenten-System: Chromsalz + Wasser als „pseudobinäres" die charakteristischen Eigenschaften eines ternären zeigt.

So z. B. ist der Erstarrungspunkt einer Chromisalzschmelze nicht unbedingt konstant, sondern kann von Dauer und Höhe der Erhitzung abhängen**). Ebenso kann eine Chromisalzlösung bestimmter Konzentration verschiedene Gefrierpunkte oder bei gegebener Temperatur verschiedene Dampfdrucke zeigen, deren Werte von dem inneren Zustand der Lösung, also auch von ihrer Vorgeschichte abhängen.

Eigenartige Verhältnisse können auch vielfach bei Gleichgewichten zwischen festen Chromisalzen und Lösungen auftreten, wie folgende Betrachtung (Koppel[503]) zeigt:

Das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und seiner gesättigten Lösung wird in den meisten Fällen — wenn nicht besondere Umstände vorliegen — ziemlich schnell (in einigen Stunden) erreicht. Findet jedoch eine Umwandlung des gelösten Stoffes statt, wobei das Umwandlungsprodukt in Lösung bleibt, so hängt die Art, wie sich das Gleichgewicht einstellt, von dem Verhältnis der Umwandlungsgeschwindigkeit zur Lösungsgeschwindigkeit ab. Ist jene sehr groß — wie das wohl für die Hydratation von Salzen oder ihren Ionen zutrifft — oder ist sie überhaupt von ähnlicher Größe wie die letzte, so tritt die Sättigung in derselben Weise ein, wie ohne nachfolgende Umwandlung. Ist dagegen die Umwandlungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Lösungsgeschwindigkeit sehr klein, so wird man bei Löslichkeitsversuchen zuerst in normaler Weise eine (scheinbar) gesättigte Lösung erhalten, und erst allmählich wird in dem Maße, wie die Umwandlung in der Lösung fortschreitet, die Konzentration sich bis zum endgültigen Gleichgewicht vergrößern. Der letzte Fall trifft nun vielfach bei Chromisalzen zu, so daß deren „Löslichkeit" von der inneren Zusammensetzung der Lösung abhängt. Als gesättigte Chromisalzlösungen im strengen Sinne sind demnach nur diejenigen zu betrachten, die nach Erreichung des „inneren" Gleichgewichtes dauernd ohne Veränderung mit festem Salz in Berührung bleiben können. Von diesem Standpunkt aus sind fast alle Löslichkeitsbestimmungen an Chromisalzen unsicher, weil dabei nur die nach kurzer (niemals angegebener!) Zeit gelöste Menge bestimmt wurde ohne Rücksicht auf die nach längerer Zeit eintretenden Veränderungen. Die geschilderten Verhältnisse geben auch eine befriedigende Erklärung für die bei modifizierten Lösungen auftretenden Übersättigungserscheinungen.

*) Vgl. auch Roozeboom u. Aten, Die heterogenen Gleichgewichte II, 3: Pseudobinäre Systeme (Braunschweig 1918, Fr. Vieweg u. Sohn).

**) s. S. 95.

Additive Eigenschaften von Chromisalzlösungen. Die additiven chemischen Eigenschaften der violetten Chromisalzlösungen, d. h. die Ionenreaktionen sind bereits oben angeführt. Additive physikalische Eigenschaften sind nur wenig vollständig untersucht.

Volumen. Es liegen nur einige wenige Bestimmungen des „molekularen Lösungsvolumens" von Chromisalzen von Traube[305]) vor.

Brechungsvermögen. Aus Messungen an festen Salzen wurde die Atomrefraktion r_D von Cr (für die D-linie nach der Formel $\frac{n-1}{d}$) zu 22,25 berechnet; für gelöste Chromisalze fand sich r_A (Sonnenlinie A) zu 15,4*).

Spektrum. Die intensive Färbung sowie der Farbwechsel in Chromisalzlösungen haben vielfach die Anregung zur Untersuchung ihrer Absorptionsspektra gegeben, wobei oftmals physikalische Gesichtspunkte — Natur der Spektra, Gültigkeit des Beerschen Gesetzes — maßgebend waren. Leider ist so ziemlich die ganze aufgewendete Arbeit nutzlos gewesen, weil man — bis in die neueste Zeit — den Änderungen der Chromisalzlösungen nicht hinreichende Aufmerksamkeit schenkte und so mit völlig undefinierten Flüssigkeiten arbeitete. Durchweg fehlen Angaben über Herstellungsart, Alter, Temperatur, Konzentration, Schichtdicke der Lösungen sowie über Wellenlängen und Absorptionsintensitäten der beobachteten Banden**).

Nach den obigen Ausführungen (S. 66) über die verschiedenen in Chromisalzlösungen auftretenden Stoffe ist es klar, daß man nur in den verschiedenen violetten Lösungen gleiche Absorptionsspektra wird erwarten können; in den grünen Lösungen dagegen, die ja hauptsächlich Komplexe enthalten wird jedem Salz sein individuelles Spektrum zukommen, was natürlich besonders auch für die starken Komplexe (Oxalate, Cyanide, Rhodanide) gilt. Soweit die Spektra der letzten mit einiger Sicherheit bekannt sind, werden sie bei den einzelnen Salzen angeführt werden.

Die violetten Lösungen zeigen etwa von $\lambda = 470$ an im Gebiet von Blau und Violett eine schwache kontinuierliche Absorption; bei größeren Wellenlängen (in der Gegend der D-linie) treten unscharfe Banden auf. Bjerrum[549]) hat die molekularen Extinktionskoeffizienten***) verschiedener violetter Salze bei 18° untersucht und folgende Werte erhalten:

Molekulare Extinktionskoeffizienten bei $18^0 \pm 2^0$.

λ	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ in 0,01 n-HCl			$[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$ in 0,1 n-HNO_3			$[Cr(H_2O)_6](SO_4)_{3/2}$ in 0,2 n-H_2SO_4		
	1 m	0,02 m	0,004 m	1 m	0,1 m	0,01 m	1 m	0,1 m	0,01 m
626 ± 15	7,08	6,87	6,88	7,07	7,10	6,99	7,24	7,11	7,00
524 ± 11	13,09	12,63	12,67	13,22	12,89	12,65	13,14	13,07	13,14
519 ± 8	6,56	6,30	6,42	6,65	6,56	6,36	6,73	6,58	6,65
486 ± 6	3,36	3,22	3,26	3,26	3,32	3,18	3,27	3,24	3,26
462 ± 8	4,63	4,16	4,39	4,36	4,42	4,16	4,47	—	4,19
440 ± 14	9,21	8,61	8,68	8,92	8,71	8,75	—	—	—

*) Vgl. Landoldt, Beziehungen zw. phys. Eigensch. und chem. Zusammensetzung S. 640 u. 646.

**) Die älteren Messungen sind zusammengestellt in Kaysers „Handbuch der Spektroskopie", Bd. III, S. 401—409.

***) $\frac{\lg I_0/I}{l \cdot m}$, wobei I_0 = Intensität des eintretenden Lichtes, I = die des austretenden Lichtes, l = Schichtdicke in cm, m = Mole im Liter.

Hieraus erkennt man, daß die Lösungen der drei wichtigsten violetten Chromisalze das Licht vollkommen identisch absorbieren, und weiterhin folgert Bjerrum, daß das Ion $[Cr(H_2O)_6]^{\cdots}$ im freien und im gebundenen Zustande dieselbe Farbe besitzt. Vergleicht man diese Zahlen (Kurve 0 der Fig. 4) mit den Extinktionskoeffizienten der Umwandlungsprodukte $[CrCl(H_2O_5)]^{\cdot\cdot}$ (Kurve I der Figur) und $[CrCl_2(H_2O)_4]^{\cdot}$ (Kurve II der Figur), so erkennt man die sehr erheblichen Unterschiede, die die zahllosen Widersprüche in den älteren — ohne Kenntnis der Umwandlungserscheinungen — ausgeführten Messungen verstehen lassen.

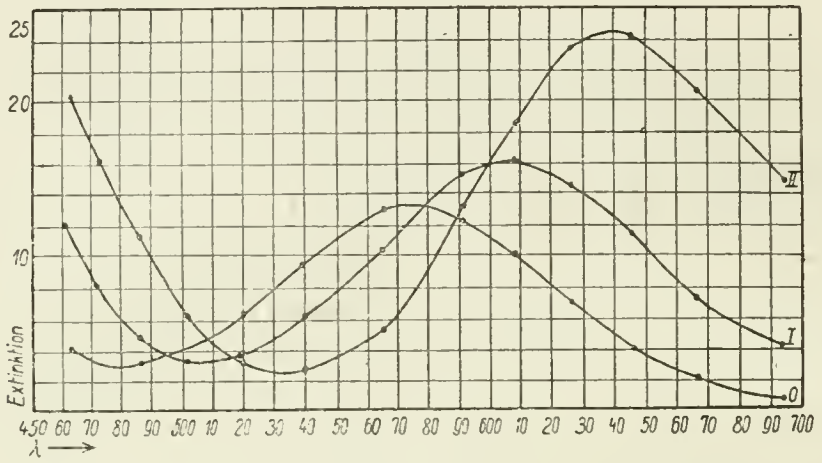


Fig. 4.
$0 = [Cr(H_2O)_6]$, $I = [CrCl(H_2O)_5]$, $II = [CrCl_2(H_2O)_4]$.

Ähnliche Absorptionserscheinungen der Chromisalzlösungen wie im sichtbaren Spektralgebiet treten nun auch nach einer Untersuchung von Byk und Jaffe [558]) in vollkommen analoger Weise im kurzwelligen — nicht sichtbaren — Spektralgebiet ($\lambda = 440$ bis 220) auf.

Die folgende Tabelle (S. 71) enthält einen großen Teil der Beobachtungen. Sie zeigt zunächst, daß alle Chromisalzlösungen bei den verzeichneten Konzentrationen (s. Anmerkung 1 zur Tabelle) im beobachteten Gebiet einen Absorptionsstreifen besitzen und von der „Grenze" an ins Ultraviolette hinein vollständig absorbieren. Auch hier zeigen alle violetten Salze — oder das $[Cr(H_2O)_6]^{\cdots}$-Ion — genau dieselbe Lage der Absorptionsgrenzen, die auch durch Säurezusatz nur wenig verändert wird, wohl aber natürlich von der Konzentration abhängt. Für die grünen Lösungen treten bei den einzelnen Salzen individuelle Verschiedenheiten auf, doch ist im allgemeinen noch zu erkennen, daß hier gegenüber den violetten Lösungen die Absorptionsgrenzen nach größeren Wellenlängen vorrücken. Die Absorptionserscheinungen stehen ganz im Einklang mit den oben entwickelten Anschauungen über die Vorgänge in Chromisalzlösungen.

Über den Einfluß starker Temperaturerniedrigung und Magnetisierung auf die Absorptionsspektra fester Chromisalze berichteten du Bois und Elias [559]).

Die Verschiebung der Absorptionsstreifen von Chromichlorid durch Zusätze anderer Salze haben Jones und Strong [1158]) untersucht.

Magnetismus. Wiedemann [243]) hat bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften der Lösungen gefunden, daß der Atommagnetismus (spez. Magnetismus $\times$ Atomgewicht) des dreiwertigen

Absorptionsgebiete von Chromisalzlösungen im kurzwelligen Spektralteil (Violett und Ultraviolett, bis $\lambda = 220$) nach Byk und Jaffe[558]).

	Konzentration[1])	Violette Lösung		Violette Lösung + 20 Äquivalente Säure		Grüne Lösung		Grüne Lösung + 20 Äquivalente Säure	
		Absorptionsstreifen	Grenze	Absorptionsstreifen	Grenze	Absorptionsstreifen	Grenze	Absorptionsstreifen	Grenze
Alaun $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	1/2	461,5—364,6	260,0	461,5—364,5	262,9	490—375,7	340,3	—374,4	319,6
Chlorid $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	1/2	458,7—364,5	263,0	458,5—363,5	273,8	510—389,9	320,0	—384,3	357,3
Bromid $CrBr_3 \cdot 6H_2O$	1/2	462,9—364,6	[298,6][3])	—	—	vollständige Absorption von 440—220		—	—
Nitrat[4]) $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1/2	458,7—361,8	[339,4][3])	—	—	—	—	—	—
Alaun	1/4	432,0—399,5[2]) 399,5—386,5	245,9	432,0—399,5[2]) 399,5—386,5	237,9	460—385,2	298,2	—387,2	293,7
Chlorid	1/4	433,1—400,0[2]) 400,0—385,5	249,3	435,0—385,1	260,0	490—409,1	307,6	—408,0	315,2
Bromid	1/4	430,8—399,5[2]) 399,5—387,0	[273,8][3])	—	—	470—383,1	341,0	—	—
Nitrat	1/4	428,5—399,8[2]) 399,8—385,1	259,9	—	—	—	—	—	—

1) Als Konzentration 1 wurde eine Lösung von 20 g Chromalaun in 100 ccm Lösung betrachtet, 1/2 bedeutet also doppelte Verdünnung usw. Die anderen Salzlösungen enthalten die gleichen Chromkonzentrationen.

2) Oberes Intervall bedeutet vollständige, unteres merkliche Absorption.

3) Durch sekundäre Einflüsse bedingte Abweichung.

4) Beim Nitrat tritt noch ein zweiter, durch die Salpetersäure bedingter Absorptionsstreifen (330—274) auf. Grüne Nitratlösungen sind nur in der Hitze herstellbar.

Chroms unabhängig vom Anion ist. Dies gilt nicht nur für die normalen Salze (Chlorid, Nitrat, Sulfat), sondern auch für stark komplexe Verbindungen, wie folgende Übersicht zeigt, wobei der Atommagnetismus von Fe in $FeCl_3$ = 100 gesetzt ist:

$CrCl_3$ oder $Cr(NO_3)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$	41,9
$[Cr(CN)_6]K_3$	42,0
$[Cr(CNS)_6]K_3$	41,1
$[Cr(C_2O_4)_3]K_3$	41,1

Abweichende Werte zeigen einige Chromiammine.

Auch neuere Untersuchungen von Jaeger und Meyer[349b]) haben das Ergebnis von Wiedemann bestätigt; sie geben für den Atommagnetismus des Chroms (1 Grammatom im Liter) den Wert $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ an, während er für Eisen (Fe^{III}) $12{,}5 \cdot 10^{-6}$ ist. Vgl. auch Weber[1233]) und Feytis[1278]).

Die magnetischen Werte für die festen Chromiverbindungen werden bei den einzelnen Stoffen mitgeteilt werden.

Physiologische Wirkungen. Die Chromisalze sind giftig, wenn auch in erheblich schwächerem Maße als die Chromate (s. S. 305)[338a]).

Die einzelnen Chromiverbindungen.

Chromifluorid ist wasserfrei und in Form mehrerer Hydrate bekannt.

Wasserfreies Chromifluorid CrF_3 erhielt Deville [98]) durch Behandlung von trockenem Chromihydroxyd mit Flußsäure und starkes Erhitzen des Trockenrückstandes sowie durch Überleiten von Chlorwasserstoff über ein glühendes Gemisch von Chromioxyd und Calciumfluorid im Kohlerohr. Poulenc [283]) hat es dargestellt durch Erhitzen des Verdampfungsrückstandes einer Chromifluoridlösung oder eines Chromifluoridhydrates, des Chromichlorides oder trockenen Chromihydroxyds in Fluorwasserstoff. Die Einwirkung auf Chromichlorid geht bei dunkler Rotglut vor sich.

Chromifluorid schmilzt bei sehr hoher Temperatur und sublimiert bei etwa 1200°. Die sublimierten Kristalle bilden nach Deville grüne, scheinbar reguläre Oktaeder, nach Poulenc feine Nadeln oder stark lichtbrechende Prismen von der Dichte 3,78, die in Wasser unlöslich sind*). de Schulten [1186]) gibt an, daß CrF_3 rhomboedrisch, $(10\bar{1}1):(\bar{1}101) = 92^0\ 56'$, kristallisiere. Beim Glühen in Luft geht es bei Rotglut in Chromioxyd über.

Chromifluoridhydrate sind in größerer Anzahl bekannt; ihre Konstitution ist von Werner und Costachescu [536]) aufgeklärt worden, deren Angaben wir hier folgen.

Violettes Chromifluorid-9-Hydrat $CrF_3 \cdot 9H_2O = [Cr(H_2O)_6]F_3 \cdot 3H_2O$ erhielt Fabris [269]) beim Vermischen einer sehr konzentrierten violetten Chromisulfatlösung mit Ammoniumfluoridlösung in der Kälte als kristallinischen Niederschlag, der in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol unlöslich ist, sich jedoch in Salzsäure violett, in Kalilauge grün löst. Das Salz verliert beim Erwärmen Wasser und Fluorwasserstoff und wird grün.

Violettes Chromifluorid-6-Hydrat $CrF_3 \cdot 6H_2O = [Cr(H_2O)_6]F_3$ erhielten Werner und Costachescu [536]) aus konzentrierter Chromnitratlösung mit Kaliumfluorid als kristallinischen Niederschlag; es geht in feuchtem Zustande leicht in das 9-Hydrat über; beide liefern mit H_2SO_4 violettes Sulfat. Bei 60 bis 70° verbleiben 3 Mole Wasser. Beim Erhitzen des 6-Hydrates mit Wasser geht ein Teil in Lösung und es bleibt ein grünes Salz der empirischen Zusammensetzung $CrF_3 \cdot 3H_2O$ zurück, das nach Werner und Costachescu als $[Cr(H_2O)_6]CrF_6$ zu betrachten ist. Bei der Umsetzung von $(NH_4)_3CrF_6$ mit violettem Chromichlorid scheidet sich nämlich ein blaßgrüner, perlmutterglänzender Kristallniederschlag aus — $2CrF_3 \cdot 7H_2O$ — der seiner Entstehung nach $[Cr(H_2O)_6]CrF_6 \cdot H_2O$ sein muß und der leicht bei 105° unter Verlust von $1H_2O$ in ein mit dem erwähnten Salz identisches übergeht.

Polymer mit $[Cr(H_2O)_6]CrF_6 \cdot H_2O$ ist ein

Grünes Chromifluorid-3,5-Hydrat $CrF_3 \cdot 3{,}5H_2O$, das nach Poulenc [283]) beim Eingießen wässeriger Fluoridlösungen (aus Chromihydroxyd und Flußsäure) in Alkohol in hellgrünen in Wasser leicht löslichen Prismen entsteht. Seine Konstitution ist nach Werner und Costachescu [536]) $\left[Cr\begin{matrix}F_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]_2 + H_2O$, da seine Lösung keine Fluorionen enthält, und ein sehr schlechter Elektrolyt ist (siehe unten). — Ein diesem sehr verwandtes, viel-

*) Vgl. hierzu die Löslichkeitsverhältnisse von sublimiertem Chromichlorid und den Chloridhydraten.

leicht damit identisches Hydrat $CrF_3 \cdot 4H_2O$ wurde von Koepp und Co.[246]) für die Anwendung im Zeugdruck dargestellt.

Chromifluoridlösungen. Für das molare elektrische Leitvermögen μ von violetten Lösungen des violetten 6-Hydrates fanden Werner und Costachescu bei 18° folgende Werte:

l/Mol =	100	128	256	500	512	1000	1024
μ_{18} =	152,1	156,9	176,0	196,5	197,4	223,0	222,7

Die violetten Lösungen werden beim Erhitzen grün. Für die Gefrierpunkte Δ grüner Chromifluoridlösungen fand Speransky[275]):

Proz. CrF_3	Δ	Mol.-Gew.	
0,833	— 0,165°	95,4	Theoretisches
1,564	— 0,28°	106,4	Mol.-Gew. = 109,1
2,219	— 0,36°	116,5	
3,081	— 0,48°	121,3	
4,244	— 0,60°	133,7	
7,296	— 0,94°	145,3	

Das molare Leitvermögen (μ) grüner Chromifluoridlösungen ist bei 25° von Speransky[275]), bei 18° von Werner und Costachescu[536]) gemessen worden; diese erhielten an Lösungen der Verbindung $[CrF_3(H_2O)_3]_2 \cdot H_2O$ folgende Werte:

v =	100	500	1000 l/Mol
μ_{18} =	22	26,6	31,0

Selbst in ziemlich verdünnten Lösungen ist — ähnlich wie beim Ferrifluorid — nach den Gefrierpunkten die Dissoziation sehr gering, und dem entspricht das abnorm niedrige Leitvermögen. Da das Leitvermögen der violetten Lösung viel größer als das einer gleich konzentrierten grünen Lösung ist, was durchaus den Verhältnissen bei den Chloriden entspricht, so scheinen in den grünen Lösungen nur komplexe Fluoride vorhanden zu sein.

Die Wärmetönung der Reaktion $Cr(OH)_3 + 3HF, aq \rightarrow CrF_3, aq + 3H_2O$ fand Petersen[259]) zu + 25165 cal; sie wird durch überschüssige Säure um den kleinen Betrag von 400 cal vergrößert. Bei stufenweiser Neutralisation entwickelt das erste Mol HF 10198, das zweite 7892, das dritte 7075 cal.

Chromifluorid soll zur Beschwerung von Seide Verwendung finden[1389]).

Doppelsalze des Chromifluorides mit Alkalifluoriden scheiden sich meist unmittelbar beim Vermischen der Lösungen der Komponenten ab, da sie im Überschuß des Alkalifluorides nur wenig löslich sind. Berzelius[9]) hat sie zuerst beobachtet. Man kennt bisher hauptsächlich die Typen R_2CrF_5 und R_3CrF_6.

Natrium-Chromifluorid $Na_2CrF_5 \cdot H_2O$ entsteht aus den Komponentenlösungen[231]).

Kalium-Chromifluoride. a) $K_2CrF_5 \cdot H_2O$ ist ein grüner Niederschlag, der in Wasser sehr wenig, dagegen in Salzsäure löslich ist[231, 234]). b) K_3CrF_6 bleibt beim Auslaugen der Schmelze von Chromihydroxyd mit KHF_2 als grünes Kristallpulver zurück[234]); es entsteht auch aus $CrCl_3$ und KHF_2[283]), bildet isotrope grüne Oktaeder[1186]), ist sehr wenig löslich in Wasser und wird durch Natriumcarbonatlösung nicht zersetzt.

Ammonium-Chromifluoride. a) $(NH_4)_2CrF_5 \cdot H_2O$ bildet sich beim Einleiten von Ammoniak in eine Chromifluoridlösung, Fällung mit Alkohol

und Umkristallisieren des Niederschlags aus verdünnter Flußsäure [231]) in smaragdgrünen Oktaedern.

b) $(NH_4)_3CrF_6$ entsteht aus den Komponentenlösungen [231, 258]) oder beim Erhitzen von Chromisulfat [269]) oder Chromihydroxyd [290]) mit überschüssigem Ammoniumfluorid. Es kristallisiert in grünen, regulären Oktaedern, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniumfluoridlösung und erleidet bei kurzem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust.

Thallium-Chromifluorid $Tl^I_3Cr_2F_9$, chromgrünes Kristallpulver [546]).

Wegen ihrer Isomorphie mit den entsprechenden Vanadinsalzen ($R^{II}V^{III}F_5 \cdot 7H_2O$, vgl. Bd. III, 3, S. 711) können die Chromifluoride von Kobalt und Nickel $CoCrF_5 \cdot 7H_2O$ und $NiCrF_5 \cdot 7H_2O$ ein gewisses Interesse beanspruchen. Sie kristallisieren aus der schwach fluorwasserstoffsauren Lösung ihrer Komponenten in viereckigen (monoklinen?) Prismen, die wahrscheinlich auch miteinander isomorph sind. Bei 100° verlieren sie kein Wasser, werden dagegen bei 200° wasserfrei (Petersen [258])).

Analog zu diesen sind die Chromifluoride von Zink und Kupfer, $ZnCrF_5 \cdot 7H_2O$ und $CuCrF_5 \cdot 5H_2O$, in der bereits angegebenen Weise dargestellt worden [460]).

Chromichlorid und seine Hydrate.

Neben dem wasserfreien Salz gibt es eine ganze Reihe von — z. T. isomeren — Hydraten, von denen sich mehrere Arten von Mischsalzen ableiten.

Wasserfreies Chromichlorid $CrCl_3$ bildet sich 1. beim Glühen eines innigen Gemenges von Chromioxyd und Kohle im trockenen Chlorstrom (Wöhler [111])), 2. beim Überleiten von trockenem Chlor über Chrommetall (bei dunkler Rotglut), Ferrochrom [260]) oder Chromsulfid (bei 440°), 3. beim Entwässern von Chromichloridhydraten (Abdampfrückständen von Chloridlösungen) im Chlor- oder Chlorwasserstoffstrom oder bei möglichstem Luftabschluß, 4. beim Erhitzen von Chromioxyd [235]) oder Chromylchlorid [236]) in Chlorkohlenstoff oder von Cr_2O_3 im S_2Cl_2-dampf (Hall [471])) oder in einem mit S_2Cl_2 beladenen Chlorstrom (Matignon [471a])).

Von diesen Verfahren kommen zur Zeit für die Darstellung des Anhydrides wohl nur die Chlorierung des Metalles und des Oxyd-Kohlengemenges sowie die mit S_2Cl_2 arbeitenden Methoden in Betracht. Für die Ausführung des unter 1 genannten Verfahrens hat Wöhler [111]) eine zweckmäßige Vorschrift gegeben. Man bereitet aus Chromioxyd, Holzkohle und Stärkekleister Kugeln, glüht sie im bedeckten Tiegel aus und füllt sie noch warm in ein glasiertes Porzellanrohr oder — bei größeren Mengen — in einen hessischen Tiegel, der mit einem zweiten aufgekitteten hessischen Tiegel bedeckt und mit einem Porzellaneinleitungsrohr versehen ist. Sodann leitet man reichlich trockenes Chlor ein und erhitzt kräftig, wobei das Chromichlorid sublimiert. Man läßt im Chlorstrom erkalten und wäscht etwa gebildetes Aluminiumchlorid mit Wasser aus*).

In einem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik [1349]) wird mitgeteilt, daß es gelingt, eisenfreies Chromichlorid zu erhalten, wenn man

*) Ist aus Chlormangel Chromochlorid gebildet worden, so kann dies (s. S. 76) Veranlassung geben, daß sich das $CrCl_3$ beim Auswaschen löst. Um dies sicher zu vermeiden, breitet man nach Péligot (vgl. Moissan, Le chrome, S. 226) das ganze Produkt auf Fließpapier aus und läßt es an der Luft liegen, wobei das Chromochlorid zerfließt, sich oxydiert und dann nicht mehr schädlich wirken kann.

Chromeisenstein in Gegenwart von Kohle oder Kohlenoxyd mit Chlor behandelt und das gleichzeitig entstehende $FeCl_3$ auf Grund seiner größeren Flüchtigkeit fortsublimiert. Auch mit Chlorwasserstoffgas soll die Reaktion durchführbar sein, da auch Ferrochlorid sich verflüchtigen läßt; ob dann $CrCl_3$ oder $CrCl_2$ verbleibt, ist nicht ersichtlich.

Chromichlorid bildet pfirsichblütfarbene (violette), glimmerartig glänzende Blättchen, die nach Vogel[193]) das Licht vom roten Ende des Spektrums bis $\lambda = 640$ kräftig, zwischen der D- und F-linie mäßig absorbieren, während orange und dunkelblau nicht absorbiert werden. Beim Erhitzen auf einige hundert Grade wird es schwarz, erlangt aber beim Abkühlen seine ursprüngliche Farbe wieder (Ephraim[1390])). Seine Dichte ist $d_{4^\circ}^{15^\circ} = 2{,}757$ (Grabfield[221])), nach Clarke[186]) bei 17,2° 2,349 bis 2,377. Die spezifische Wärme beträgt nach Kopp[138]) 0,143. Magnetische Suszeptibilität $\varkappa_m \cdot 10^6 = +44{,}1$ (Feytis[1278])). In inerten Gasen oder im Chlorstrom sublimiert es bei dunkler Rotglut. Seine Dampfdichte ermittelten Nilson und Pettersson[245]) bei 1065° zu 6,13, bei 1191° zu 5,51, bei 1277° zu 5,42, bei 1347° zu 4,82; die normale Dampfdichte — berechnet zu 5,47 — würde demnach etwa zwischen 1200° und 1250° vorhanden sein. Ephraim[1390]) hat die folgenden Chlordissoziationsdrucke (p) der Reaktion

$$2CrCl_3 \rightleftarrows 2CrCl_2 + Cl_2$$

bestimmt:

t =	885°	902°	920°	930°	933°
p =	205	209	415	535	605 mm.

Diese Drucke enthalten aber auch den bereits recht merklichen Sublimationsdruck von $CrCl_3$. Wenn Ephraims Messungen zutreffen, so kann den bei noch höherer Temperatur ausgeführten Dampfdichtemessungen von Nilson und Pettersson keine reale Bedeutung zukommen, weil dann oberhalb 1000° $CrCl_3$ sicher völlig zerfallen wäre.

Die Bildungswärme des Chromichlorides aus Chromochlorid und Chlorgas bestimmte Recoura[233]) indirekt zu + 39400 cal; bei der Reaktion $CrCl_2$ (gelöst) + Cl (Gas) → $CrCl_3$ (gelöst) werden 56700 cal frei.

Beim Glühen des Chlorides an der Luft geht es in schön grünes Oxyd über; bei 440° liefert es in Sauerstoff oder feuchtem Chlor Chromylchlorid [Moissan[220, S. 227])]. Beim Glühen in Wasserstoff gibt es Chromochlorid oder Metall, in Schwefelwasserstoff Chromisulfid, in Ammoniak das Nitrid, in Phosphorwasserstoff das Phosphid.

Das Chlorid ist außerordentlich widerstandsfähig gegen Säuren, selbst von kochender konzentrierter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Konzentrierte Alkalien zersetzen es jedoch in der Hitze.

Chromichlorid tritt mit den Grignardschen Verbindungen zwar in Reaktion, z. B.

$$2CrCl_3 + 2C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2CrCl_2 + MgCl_2 + MgBr_2,$$

doch gelingt es auf diesem Wege nicht, chromorganische Verbindungen herzustellen[1313]). Vgl. dagegen Hein[1405]).

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Chromichlorides gegen Lösungsmittel, besonders Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich überhaupt nicht*); bei 100° erteilt es dem Wasser nur eine schwache Grün-

*) Nach Graham-Ottos Lehrbuch II, S. 1054 bildet sich beim Erhitzen von wasserhaltigem Chromichlorid in Chlor oder Chlorwasserstoff bei höchstens 250° ein

färbung, bei 200° im geschlossenen Rohr kann man es vollständig in Lösung bringen (Pelouze[57])); mit der Temperatur steigt also die Lösungsgeschwindigkeit erheblich. Nun hat Péligot[48, 58]) im Jahre 1844 die damals sehr auffällige Beobachtung gemacht, daß bei Gegenwart kleiner Mengen Chromochlorid sich das Chromichlorid auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell und unter großer Wärmeentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit auflöst. Diese Wirkung muß als eine katalytische bezeichnet werden. Nach Péligot kann bereits $^1/_{40\,000}$ $CrCl_2$ einen Teil $CrCl_3$ in Lösung bringen. Hierbei werden nach Recoura[233]) für 1 Mol $CrCl_3$ 35900 cal entwickelt. Die katalytische Beschleunigung der Auflösungsgeschwindigkeit des Chromichlorides ist nicht auf $CrCl_2$ (und die anderen Chromosalze (Moissan[204d])) beschränkt, vielmehr wirken in demselben Sinne, wenn auch wesentlich schwächer $SnCl_2$, $FeCl_2$, CuCl, $Na_2S_2O_3$[57]) sowie $TiCl_3$ und H_2SO_3[68]) und schließlich Metalle[342, 442]). Bei der Prüfung einer größeren Anzahl von Stoffen — von denen als stark wirksam noch genannt seien: Zn in $ZnSO_4$, Al in H_2O, Cu in $CuSO_4$, H_3AsO_3 in $NaHCO_3$, Wasserstoff, Ferro-Kaliumoxalat — fand Drucker[407]), daß ausschließlich den Reduktionsmitteln die Fähigkeit zur katalytischen Auflösung des Chromichlorides zukommt.

Ganz analog wie gegen Wasser verhält sich Chromichlorid auch gegen absoluten Äthylalkohol. Ohne weiteres löst es sich auch beim längeren Kochen nicht; dagegen tritt sofort Lösung ein bei Zusatz eines Stückchens Zink, Magnesium oder Chrom oder von Chromoacetat, auch ohne Säure (Koppel[408])).

Während Péligot selbst und Berzelius sich damit begnügten, den „katalytischen" Charakter dieser Reaktion festzustellen, wurde von anderer Seite mehrfach der Versuch einer „Erklärung des Reaktionsmechanismus" gemacht, zunächst allerdings lediglich meist auf Grund von Hypothesen. So nahm Loewel[59, 39]) an, daß Chromochlorid dem Chromichlorid zuerst Chlor entziehe und selbst in wasserhaltiges, lösliches Chromichlorid übergehe, wobei wieder Chromochlorid entstehe, das in gleicher Weise wirke, und so fort. Gestützt wird diese Annahme nach Pelouze[38]) durch die analoge Wirkung von $SnCl_2$. Dieser Ansicht schloß sich auch Recoura[233]) an, der sie dadurch experimentell bewiesen zu haben glaubte, daß bei der katalytischen Auflösung von Chromichlorid und bei Oxydation von Chromochloridlösung mit Chlor identische Lösungen entstehen (vgl. unten).

Andererseits nahm Barreswil[40]) die Bildung eines sofort wieder zerfallenden Doppelsalzes von $CrCl_3$ und $CrCl_2$ als Zwischenreaktion an. Daß solche experimentell nicht prüfbaren Annahmen keinen Fortschritt brachten, ist nicht verwunderlich.

Auf festerer Grundlage versuchte Drucker[407]) zu einer Aufklärung des Problems zu gelangen. Die Tatsache, daß als Katalysatoren der Auflösung von Chromichlorid nur Reduktionsmittel wirken, führte zu der Frage, ob das Reduktionspotential eines Stoffes für seine katalytische Wirksamkeit maßgebend sei. Da Versuche mit Chromochlorid selbst nicht ausführbar waren, wurden Reduktionspotentiale und Stärke der Katalyse an Ferrosalzlösungen und einigen anderen Stoffen gemessen. Es zeigte sich hierbei, daß die kata-

---

pfirsichblütrotes wasserfreies Chlorid, das ohne weiteres in Wasser löslich ist, bei höherer Temperatur aber in die unlösliche Form übergeht. Weitere Angaben über dieses lösliche Anhydrid konnten nicht aufgefunden werden.

lysierende Fähigkeit zur $CrCl_3$-auflösung verschiedener Stoffe eine spezifische Eigenschaft ist. Bei demselben Reduktionsmittel allerdings steigt und fällt diese Fähigkeit mit dem Reduktionspotential (das ja von verschiedenen Faktoren abhängt), aber auch mit der absoluten Konzentration. Unter gleichen äußeren Umständen ist die Lösungsgeschwindigkeit des Chromichlorides konstant; sie ist bei langsamem und sehr schnellem Verlaufe nahe proportional dem Reduktionspotential des Katalysators, nicht jedoch bei mittleren Geschwindigkeiten. Zur Deutung dieser verwickelten Verhältnisse nimmt Drucker an, daß die verschiedenen Reduktionsmittel nicht einfach katalytisch die Auflösung von Chromichlorid beschleunigen, sondern daß sie vielmehr alle zuerst Chromochlorid bilden, welches allein katalytisch tätig sein kann. Demnach würden die unter dem Einfluß von Reduktionsmitteln tatsächlich beobachteten Auflösungsgeschwindigkeiten bald Bildungsgeschwindigkeiten des Chromochlorids, bald wirkliche Lösungsgeschwindigkeiten des Chromichlorids unter der Wirkung von Chromochlorid sein.

Das eigentliche Problem der katalytischen Wirkung des Chromochlorides ist also auch durch Druckers Untersuchung seiner Lösung kaum näher gebracht worden.

Die **Chromichloridhydrate** nehmen in der anorganischen Chemie eine einzigartige Stellung ein, indem sie Isomerien und konstitutionelle Verschiedenheiten zeigen, wie sie bei anderen Salzhydraten kaum wieder beobachtet wurden. Es existieren 3 isomere 6-Hydrate (violettes, hellgrünes, dunkelgrünes), ein 4-Hydrat und ein 10-Hydrat, die dem dunkelgrünen 6-Hydrat ähnlich sind, und außerdem ein rotes alkoholhaltiges Chlorid und niedere Hydrate von roter Farbe, die wahrscheinlich konstitutionell von den anderen Hydraten abweichen.

Das dunkelgrüne 6-Hydrat ist zuerst von Péligot und Moberg kristallisiert dargestellt worden, daneben kannte man seit Loewel (1845) eine Lösung des violetten Salzes, aus der das violette 6-Hydrat selbst 1887 von Recoura erhalten wurde. In einer meisterhaften Arbeit hat Recoura die beiden Isomeren zu gewinnen und ihre Umwandlungen festzustellen verstanden und damit die wichtigsten Grundlagen gelegt, auf denen 1900 Werner und Gubser ihren Konstitutionsbeweis dieser Verbindungen aufbauen konnten. Seitdem sind die verschiedenen Chromichloridhydrate und ihre Umwandlungen noch vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und man schien schon auf diesem Gebiet einen gewissen Abschluß erreicht zu haben, als Bjerrum 1906 ein drittes (hellgrünes) Isomeres des 6-Hydrates auffand, dessen Existenz die schon ohnehin verwickelten Verhältnisse noch komplizierte und eine Anzahl von Forschungsergebnissen als ergänzungsbedürftig erkennen ließ.

Bei dem großen Umfange der über die Chromichloridhydrate bekannten Tatsachen ist zur Erleichterung der Übersicht eine strenge Teilung notwendig. Es werden deswegen zunächst die einzelnen festen Verbindungen und ihre Lösungen — jedoch ohne Rücksicht auf zeitliche Änderungen und auf ihre Wechselbeziehungen — besprochen; sodann folgt ein Abschnitt über die Konstitution, hierauf die Kinetik der wechselseitigen Umwandlungen und schließlich die Besprechung der Gleichgewichte, die sich zwischen den einzelnen Verbindungen und in den Lösungen einstellen.

Violettes (graublaues) Chromichlorid-6-Hydrat $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, nach Werner und Gubser[409]) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Eine Lösung dieses Salzes hatte Loewel[59]) durch Umsetzung von violettem Chromisulfat mit Bariumchlorid erhalten. In fester Form wurde es zuerst von Recoura[233]) dargestellt nach einem Verfahren, das Werner und Gubser später zu folgender Vorschrift umgestaltet haben: 50 g dunkelgrünes Chromichlorid-6-Hydrat werden mit 50 g Wasser etwa $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht und die Lösung sodann unter guter Kühlung (immer unter 0°) mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich — unreines — violettes Chlorid abscheidet. Dieses wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit Aceton gewaschen, wobei es fast weiß wird. Zur Reinigung löst man es in 20 ccm Wasser und sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff; beim Stehen in Eis scheiden sich dann graublaue, körnige Kristalle ab.

Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß durch das Kochen des grünen Chlorides eine gewisse Menge des Ions $[Cr(H_2O)_6]\cdots$ gebildet wird, das dann durch Chlorwasserstoff fällbar ist. Leichter kommt man deswegen zum Ziel, wenn man gleich von Lösungen, die das Ion $[Cr(OH_2)_6]\cdots$ enthalten, ausgeht, wie bei den folgenden neueren Darstellungsmethoden. Nach Higley[460]) löst man 250 g Chromalaun (violett) in 1000 ccm konzentrierter Salzsäure und 250 ccm Wasser und sättigt die Lösung bei 10 bis 15° mit Chlorwasserstoff. Nach Bjerrum[516]) wird eine Lösung von 40 g Chrominitrat $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 40 ccm Wasser mit 40 ccm 38prozentiger Chlorwasserstoffsäure versetzt und sodann unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt; den Niederschlag filtriert man über Asbest, wäscht mit rauchender Salzsäure, löst in 50 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure und fällt das violette Chlorid durch langsames Einleiten von Chlorwasserstoff aus. Mit Aceton wird das Salz säurefrei gewaschen. Bjerrums Verfahren dürfte das einfachste und zweckmäßigste sein, weil in der Chrominitratlösung das violette Ion $[Cr(H_2O)_6]\cdots$ am dauerhaftesten und in großer Konzentration anwesend ist.

Das violette Chromichlorid bildet Kristalle, die unter dem Mikroskop meist als 4- oder 6-seitige gut begrenzte Säulchen oder Durchwachsungszwillinge und -drillinge, selten als rautenförmige Täfelchen erscheinen. Ihre Auslöschung ist gerade (Weinland und Koch[461])). Nach Jaeger (bei Olie[493])) ist es monoklin, blaßviolett mit grünem Oberflächenschimmer.

Über den Schmelzpunkt s. S. 95. Magnetische Suszeptibilität $\varkappa_m \cdot 10^6 = +22{,}2$ (Feytis[1278]); s. auch Weber[1223])). Das Salz ist viel hygroskopischer als das dunkelgrüne Chlorid, in welches es nach einiger Zeit übergeht[460]). In Wasser und Alkohol löst es sich leicht mit blauer Farbe, in Aceton ist es unlöslich*). Die Lösungswärme beträgt für das Mol + 12020 cal, die Bildungswärme des Hydrates aus $CrCl_3$ und $6H_2O$ beträgt + 18600 cal. Bei der Umwandlung des festen dunkelgrünen Chlorides in das feste violette Isomere werden 2660 cal absorbiert[233]).

Violettes Chlorid verliert bei 15° über konzentrierter Schwefelsäure kein Wasser; bei 100° verhält es sich wie das dunkelgrüne Isomere (s. S. 83)[495]).

Die Lösung des violetten Chlorides. Die Angaben über Chromichloridlösungen in der älteren Literatur sind — wie auch bei allen anderen Chromisalzen — voller Widersprüche, weil man die in den Flüssigkeiten verlaufenden Umwandlungen nicht berücksichtigte und so mit mangelhaft definierten Lösungen arbeitete; erst seit Recoura hat man die scharfe Unter-

*) Näheres über Löslichkeit s. unter „Gleichgewichte" S. 96.

scheidung der verschiedenen Lösungen hinreichend zu berücksichtigen gelernt. Die folgenden Angaben beziehen sich auf frische — also möglichst unveränderte — Lösungen von violettem Chromichlorid-6-Hydrat.

Die Farbe dieser Lösungen ist graublau; in ihrem Absorptionsspektrum sieht man neben einem breiten blaugrünen Band einen breiten roten Streifen, alles andere ist ausgelöscht*).

Die Dichte violetter Lösungen ist bisher direkt nicht bestimmt worden. Als Näherungswerte kann man die S. 93 mitgeteilten „Endwerte" von Heydweiller[1341]) betrachten, die sich jedoch auf Gleichgewichtslösungen (mit einem geringen Gehalt an hellgrünem Chromichlorid) beziehen.

Für die Gefrierpunkte Δ der graublauen Lösungen fanden Marchetti[276]) und Werner und Gubser[409]):

g $CrCl_3$ in 100 g Wasser	g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 g H_2O	Δ	Mol.-Gew. v. $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	
0,5765	0,9698	— 0,240°	76,7	Marchetti
1,0509	1,7679	— 0,415°	80,9	
1,3163	2,2345	— 0,520°	81,6	
1,7768	2,9892	— 0,705°	80,6	
2,9688	5,0046	— 1,195°	79,5	
3,7939	6,3827	— 1,610°	75,3	
4,8604	8,1770	— 2,100°	74,0	
6,3320	10,6530	— 2,930°	69,1	
7,4321	12,5039	— 3,560°	60,7	
	3,415	— 0,820°	79,1	Werner u. Gubser
	6,929	— 1,755°	75,0	
	7,489	— 1,900°	74,8	

Die Spalten 2 und 4 sind von Werner und Gubser aus Marchettis Zahlen berechnet. Über die Bedeutung von Spalte 4 siehe unter „Konstitution" (S. 88).

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in Methylalkohol ergaben Zahlen zwischen 54,7 und 60,3, was auf Austritt des Wassers in der Lösung schließen läßt (Jost[499])).

Das molare Leitvermögen (μ) graublauer Lösungen von $CrCl_3$ haben Werner und Gubser[409]) und Bjerrum[516]) bestimmt:

Werner u. Gubser		Bjerrum			
Mol/l	μ 25° (rec. Siemens)	Mol/l	μ 25° (rec. Ohm)	Mol/l	μ 25° (rec. Ohm)
0,008	324	0,040	290,1	0,03118	295,2
0,004	356	0,002	418,1	0,01559	324,6
0,002	402	0,0008	469,5	0,00779	353,1
0,001	435			0,00390	384,6
				0,00195	420,5
0,008	μ_1^0 175			0,00097	457,7

Die Messungen von Werner und Gubser stimmen (nach Umrechnung auf rec. Ohm) mit denen von Bjerrum scheinbar gut überein.

Recht ausführliche Untersuchungen über das Leitvermögen von violettem Chlorid im Temperaturgebiet von 0° bis 65° haben Winston und Jones[1187])

*) Vgl. hierzu S. 70.

sowie Shaeffer und Jones[1264]) mitgeteilt. Jedoch stimmen die in demselben Laboratorium ausgeführten Messungsreihen, soweit vergleichbar, nur mangelhaft überein, und die Werte liegen wesentlich niedriger als Bjerrums Zahlen. Besonders vorsichtig aufzunehmen sind die Messungsreihen bei 50° und 65°, da bei diesen Temperaturen schon mit erheblicher Geschwindigkeit grünes Chromichlorid gebildet wird und keinerlei Andeutung gemacht ist, ob und wie diese Fehlerquelle berücksichtigt worden ist. Winston und Jones geben überhaupt nicht an, ob sie violettes oder grünes Chromichlorid benutzt haben.

Die von Heydweiller[1341]) bei kinetischen Versuchen ermittelten Endwerte der Leitfähigkeit für 0,4 bis 0,85 molare Lösungen entsprechen nicht reinem violettem Chlorid, weil bei diesen Konzentrationen eine vollständige Umwandlung nicht stattfindet.

In Methylalkoholllösungen fand Jost[499]) für das molare Leitvermögen folgende Werte (wohl für Zimmertemperatur):

l/Mol:	90,99	59,77	32,12	25,39	16,87	
μ:	97,7	90,1	78,7	74,1	67,7	rec. Ohm.

Die Hydrolyse des violetten Chromichlorides hat Bjerrum[516]) ausführlich untersucht, indem er einmal die Potentiale der Wasserstoffelektrode in den Lösungen durch Messung der Ketten

$$H_2 \,|\, \underset{\text{(violett)}}{CrCl_3\text{-lsg.}} \,||\, \underset{\text{(gesättigt)}}{KCl\text{-lsg.}} \,|\, 0{,}1\text{ n. Kalomelelektrode}$$

bestimmte und andererseits auch ihr elektrisches Leitvermögen feststellte. Aus den Potentialen der Wasserstoffelektrode läßt sich die H·-Konzentration und daraus der Hydrolysengrad berechnen. Das elektrische Leitvermögen ergibt diese Größe (nach einer ziemlich verwickelten Rechnung) aus dessen abnormer Änderung mit zunehmender Verdünnung.

Sowohl aus den Potentialmessungen wie aus besonderen Versuchen über die Änderung des Leitvermögens bei Zusatz von Alkalihydroxyd zur Chromichloridlösung ergibt sich, daß die Hydrolyse vorwiegend nach der Gleichung

$$CrCl_3 + H_2O \rightarrow CrCl_2(OH) + HCl \text{ oder einfacher}$$
$$Cr''' + H_2O \rightarrow Cr(OH)'' + H'$$

erfolgt. Demnach ist die Hydrolysenkonstante

$$K = \frac{[H'][Cr(OH)'']}{[Cr'''']}$$

(Das in der Lösung verbleibende Produkt der Hydrolyse $CrCl_2(OH)$ entsteht auch nach der Gleichung $CrCl_3$ (violett) + NaOH → $CrCl_2(OH)$ + NaCl. Es ist grün, in Wasser löslich und wird mit der Zeit umgebildet; vgl. hierzu auch H. W. Fischer[520]). Auf der vermehrten Bildung dieses basischen Salzes beruht die Grünfärbung, die beim kurzen Erwärmen verdünnter violetter Chromichloridlösungen oder bei Zusatz von Natriumacetat eintritt.)

Gefunden wurden für die Hydrolysenkonstante folgende Werte:

	0°	18°	19,8°	25°
Aus Potentialmessungen . .	$0{,}22\cdot10^{-4}$	$0{,}66\cdot10^{-4}$	—	$0{,}98\cdot10^{-4}$
Aus Leitfähigkeitsmessungen	—	—	$0{,}54\cdot10^{-4}$	0,81 bis $0{,}89\cdot10^{-4}$

Bei Zusatz von Kaliumchlorid tritt eine merkliche Verminderung der Hydrolyse ein.

Aus dem Gang der Hydrolysenkonstante mit der Temperatur ergibt sich mit Hilfe der integrierten Form der Reaktionsisochore $\ln K_2 - \ln K_1 =$

$\frac{q}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$ die Wärmetönung der Hydrolyse zu $q = +9600$ cal. (Recoura fand + 8200 cal bei 10°.) Unter Annahme ihrer Konstanz kann man dann die Hydrolysenkonstanten K und die Hydrolysengrade α der violetten Chromichloridlösung für ein größeres Temperaturgebiet berechnen:

Temperatur	$K \cdot 10^4$	α für Lösungen der Molarität		
		0,1	0,01	0,001
0°	0,22	0,015	0,046	0,138
25°	0,98	0,031	0,094	0,267
50°	3,4	0,057	0,168	0,437
75°	10,3	0,096	0,283	0,623
100°	26,4	0,150	0,398	0,774

Die Hydrolyse des violetten Chromichlorides liegt zwischen der von Aluminium- und Ferrichlorid, wie die folgenden K-werte zeigen:

	$AlCl_3$	$CrCl_3$	$FeCl_3$
$K_{25°}$	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$	$0{,}98 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-4}$.

Diese Reihenfolge entspricht der elektrochemischen Spannungsreihe, in der Chrom etwas unedler als Eisen ist, denn bekanntlich neigen die edleren Metalle von geringerer Elektroaffinität mehr dazu, sich durch Bildung von Komplexen, z. B. basischen Salzen, der einfachen Ionisierung zu entziehen.

Denham[528]) hat Bjerrums Ergebnisse bestätigt. Vgl. auch van Pelt[1315]).

Mit der Hydrolyse des blauen Chromichlorides haben sich auch Sand und Grammling[544]) in zwei sehr umfangreichen Untersuchungen beschäftigt. Es wurde von ihnen einerseits (durch Messung der Potentiale der Wasserstoffelektrode) die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bei Zusatz wachsender Mengen von NaOH zu violetten Chromichloridlösungen bestimmt, andererseits die Geschwindigkeit der Jodausscheidung aus Jodid-Jodatlösungen in Chromichloridlösungen verfolgt. Es ergab sich das sehr auffällige Resultat, daß in beiden — voneinander ganz unabhängigen — Versuchsreihen die gefundenen Werte für die Hydrolysenkonstante mit den — allerdings auf recht verwickelten Wegen — berechneten nur dann übereinstimmten, wenn man dem violetten Chromichlorid in Lösung die bimolekulare Formel $[Cr_2(H_2O)_{12}]Cl_6$ zuschreibt. Bjerrum[1153]) hat aber den Nachweis erbracht, daß die Messungen von Sand und Grammling nicht als zuverlässig betrachtet werden können und auch mit seinen eigenen älteren[516]) und neueren[1153]) Bestimmungen nicht zu vereinbaren sind; es müssen daher auch die Folgerungen über die Molekulargröße des Chromichlorides abgelehnt werden.

Über die Hydrolyse von Chromichlorid in Gegenwart von Hydroxyden vgl. S. 98.

Chemische Umsetzungen der violetten Lösungen. Silberion fällt augenblicklich alles Chlor, was dessen völlige Ionisierbarkeit beweist. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht sofort violettes Sulfat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Bei der Reaktion

$$CrCl_3 \text{ (graublau, gelöst)} + 3NaOH \text{ (gelöst)} \rightarrow Cr(OH)_3 + 3NaCl$$

werden 22200 cal entwickelt; das ausgefällte Hydroxyd löst sich in Salz-

säure wieder zur graublauen Flüssigkeit unter Entwicklung von 20700 cal (Recoura[233]).

Hellgrünes (blaugrünes) Chromichlorid-6-Hydrat, 1-Chloro-Chromichlorid, $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$. Die Darstellung dieser nach der Wernerschen Theorie vorauszusehenden Verbindung*) gelang weder Higley[460]) noch Werner[497]), und erst Bjerrum[492, 517]) konnte sie isolieren, nachdem er durch Versuche über die Umwandlungsgeschwindigkeit von 2-Chloro-Chromichlorid (S. 90) die notwendige Existenz einer Zwischenstufe zwischen diesem und dem violetten Chromichlorid-6-Hydrat erschlossen hatte. Von Bjerrum rühren alle folgenden Angaben her, soweit nichts anderes angegeben ist.

Zur Darstellung des Salzes wird eine Lösung von 13,4 g dunkelgrünem 2-Chloro-Chromichlorid-6-Hydrat in 18 g Wasser 10 Minuten unter Vermeidung von Verdampfung gekocht, abgekühlt und bei 8 bis 10° mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei viel violettes Chlorid ausfällt, das abfiltriert wird. Das Filtrat wird in 200 ccm chlorwasserstoffgesättigten Äther gegossen und unter dauernder Kühlung auf etwa 10° Chlorwasserstoff eingeleitet. Der sich bildende hellgrüne Niederschlag wird abgesaugt, mit chlorwasserstoffgesättigtem Äther, dann mit reinem Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Durch Einleiten von HCl in $[CrCl(H_2O)_5]SO_4$-lösung (s. S. 169) erhielten Weinland und Schumann[530]) eine mit Bjerrums Salz wahrscheinlich identische Verbindung.

Das 1-Chloro-Chromichlorid ist ein hellgrünes (blaugrünes nach Weinland und Schumann), leichtes, mikrokristallinisches (nach W. und S. feinnadliges) Pulver, das noch hygroskopischer als die beiden anderen Isomeren ist. Es ist — mit blaugrüner Farbe — in Wasser sehr löslich, ebenso in Alkohol und Aceton. Von den Isomeren unterscheidet es sich durch die Löslichkeit in einem Gemisch gleicher Raumteile Äther und rauchender Chlorwasserstoffsäure. Unlöslich ist es in chlorwasserstoffgesättigtem Äther.

Beim trockenen Lagern geht es allmählich in 2-Chloro-Chromichlorid über, ebenso bei jedem Entwässerungsversuch.

Für die molaren Extinktionskoeffizienten einer 0,05 molaren Lösung von $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$ in 1 n-Salzsäure bei 18° hat Bjerrum[549]) die folgenden Werte ermittelt, die in Kurve I von Fig. 4 (S. 70) wiedergegeben sind:

λ	Ext.	λ	Ext.	λ	Ext.
693 ± 24	4,26	608 ± 14	16,25	519 ± 8	3,98
666 ± 19	7,44	591 ± 12	15,40	501 ± 7	3,48
646 ± 16	11,64	564 ± 11	10,72	486 ± 6	4,92
626 ± 15	14,80	539 ± 9	6,24	473 ± 5	8,24
				462 ± 8	12,03

Das molare Leitvermögen einer frischen 0,00988 molaren Lösung ist bei $25^0 = 208{,}5$ rec. Ohm; dieser Wert liegt ziemlich genau in der Mitte zwischen den Leitfähigkeiten der Lösungen gleicher Konzentration der beiden anderen Isomeren. Die Hydrolysenkonstante des 1-Chloro-Chromichlorides beträgt bei 25° etwa $8 \cdot 10^{-6}$, ist also etwa zehnmal kleiner als die des violetten Chlorids (S. 80).

Die konzentrierte wässerige Lösung gibt — im Gegensatz zu den beiden anderen Isomeren — mit konzentrierter Schwefelsäure grüne Blättchen von

*) Vgl. unter Konstitution S. 87.

Recouras Chlorosulfat. Durch Silbernitrat werden aus der frischen Lösung nur $^2/_3$ des Gesamtchlors gefällt.

Über die Konstitution und die Umwandlungen in Lösung s. S. 87 u. 90.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß noch weitere Verbindungen des Kations $[CrCl(H_2O)_5]^{\cdot\cdot}$ bekannt sind, von denen die wichtigste $[CrCl(H_2O)_5]SO_4$ ist (s. S. 169).

Dunkelgrüne Chromichlorid-Hydrate, 2-Chloro-Chromichloridhydrate. a) 6-Hydrat $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$. Diese Verbindung kann man aus den grünen Lösungen erhalten, die aus Chromihydroxyd und Salzsäure oder bei Reduktion von Chromsäure oder Chromaten mit Salzsäure (und Alkohol) oder endlich bei der katalytischen Auflösung des wasserfreien Chromichlorides entstehen. Im kristallisierten Zustande ist sie zuerst von Péligot[48]) und Moberg[71b]) erhalten worden. Das folgende praktische Darstellungsverfahren ist von Recoura[233]) ausgearbeitet, von Werner und Gubser verbessert worden.

Eine Lösung von 100 g Chromsäure in 400 ccm konzentrierter Salzsäure wird unter Rückfluß gekocht, und die grüne Flüssigkeit in einer Schale $1^1/_2$ Stunden unter Einleiten von Chlorwasserstoff eingeengt. Sodann läßt man abkühlen und unterbricht den Gasstrom erst, wenn in dem Kristallbrei keine Blasen mehr aufsteigen können. Den nach 6 bis 8 Stunden gebildeten, mehr oder weniger festen Kuchen von rohem Chlorid verreibt man mit wenig Wasser und saugt die Hauptmenge der Salzsäure durch ein Tuch ab. Die Kristalle löst man in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, filtriert und sättigt die kalte Lösung mit Chlorwasserstoff, wobei sich reines Chlorid abscheidet, das man nach dem Trocknen mit Aceton von Chlorwasserstoff befreit.

Etwas einfacher noch scheint das von Bjerrum[516]) vorgeschlagene Darstellungsverfahren zu sein:

100 g Chromsäure werden mit 750 ccm konzentrierter Salzsäure 2 bis 3 Stunden gekocht, bis alles Chlor entwichen ist; sodann wird die Lösung auf weniger als 267 g (= Gewicht des vorhandenen $CrCl_3 \cdot 6H_2O$) eingedampft und wieder auf dieses Gewicht verdünnt. Beim Abkühlen erfolgt vollständige Kristallisation. Das Salz wird in wenig Wasser gelöst, durch Chlorwasserstoff und Äther gefällt und über 80prozentiger Schwefelsäure getrocknet.

Das 2-Chloro-Chromichlorid-6-Hydrat bildet smaragdgrüne Kristalle, die unter dem Miskroskop als ungleiche sechsseitige, optisch zweiachsige Täfelchen erscheinen[461]). Nach Jäger (bei Olie[493])) ist das Salz rhombisch, stark doppelbrechend und nicht merkbar dichroitisch. Über den Schmelzpunkt s. unten S. 95. Seine magnetische Suszeptibilität $\varkappa_m \cdot 10^6 = + 23{,}0$, ist von der des violetten Salzes kaum verschieden (Feytis[1278]), s. auch Weber[1224])). Es ist sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aceton, unlöslich in Äther. Näheres s. S. 96.

Die Bildungswärme des Hydrats aus $CrCl_3$ und $6H_2O$ beträgt + 21300 cal[233]); beim Lösen des Hydrates in Wasser ist die Wärmetönung fast null[233]), da sich nach Olie[496]) die positive Hydratationswärme (zu 10-Hydrat) und die negative Lösungswärme fast aufheben.

Entwässerung. 2-Chlorochromichlorid-6-Hydrat verliert bei 15° über konzentrierter Schwefelsäure schnell 2 Mole Wasser, langsam weitere Mengen. Bei 100° — nach vorheriger Trocknung, weil sonst Schmelzen eintritt — entweicht neben Wasser auch Chlorwasserstoff und es verbleibt annähernd

$Cr_2Cl_5OH \cdot 4H_2O$ (Olie[495])). Im Chlorwasserstoffstrom kann man bei höherer Temperatur fast alles Wasser austreiben, ohne daß HCl fortgeht (Bjerrum[518])).

b) Dunkelgrünes 10-Hydrat $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 6H_2O$ wurde zuerst von Godefroy[226]) durch Verdunsten einer Lösung des 6-Hydrates bei 6° erhalten. Werner und Gubser[409, 498]) stellen es dar durch Auflösen von 2 Teilen dunkelgrünem 6-Hydrat in 1 Teil Wasser von 30° und Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung. Einfacher noch erhält man es durch Verreiben von 6-Hydrat mit der berechneten Wassermenge (Olie[496])). Es scheidet sich in nadeligen oder prismatischen Kristallen ab, die dem triklinen System angehören[226, 496]). Charakteristisch — zum Unterschied vom 6-Hydrat — ist nach Jäger (bei Olie[496])) der starke Dichroismus dunkelgrün-grünlichgelb.

Der Schmelzpunkt liegt nach Olie[496]) bei schnellem Erhitzen bei 32° (über die Erscheinungen bei langsamem Erhitzen s. unten S. 95).

10-Hydrat löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton[498]). Die Lösungswärme ist stark negativ; die Bildungswärme aus 6-Hydrat und Wasser ist stark positiv[496]).

c) Dunkelgrünes 4-Hydrat $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ erhielten Godefroy[226]) und Werner und Gubser[409]) beim Trocknen des dunkelgrünen 6-Hydrates über Schwefelsäure; seine Lösungswärme (einschließlich Hydratationswärme) ermittelte Higley[460]) zu + 83960 cal; es verliert sein Wasser über H_2SO_4 oder P_2O_5 nur sehr langsam und unvollständig.

Die Lösungen der dunkelgrünen 2-Chloro-Chromichloridhydrate.

Von Werner und Gubser ist der Nachweis erbracht worden, daß die frischen Lösungen der soeben beschriebenen drei dunkelgrünen Hydrate identisch sind, woraus auf eine im wesentlichen identische Konstitution geschlossen werden kann. Die Farbe der konzentrierten Lösungen ist schwarzgrün, die der verdünnten rein smaragdgrün — nicht dichroitisch. In ihrem Absorptionsspektrum sind alle Farben bis auf das Spektralgrün ausgelöscht.

Für die molekularen Extinktionskoeffizienten einer 0,05 molaren Lösung in n-Salzsäure bei 18° (extrapoliert auf den Augenblick der Auflösung) hat Bjerrum[549]) die folgenden Werte angegeben, die in Fig. 4 (S. 70) als Kurve II wiedergegeben sind:

λ	Ext.	λ	Ext.	λ	Ext.
693 ± 24	14,87	608 ± 14	18,75	519 ± 8	3,14
666 ± 19	20,86	591 ± 12	13,16	501 ± 7	6,02
646 ± 16	24,38	564 ± 11	5,52	486 ± 6	11,40
626 ± 15	23,61	539 ± 9	2,93	473 ± 5	16,16
				462 ± 8	20,39

Die Absorption im Violetten und Ultravioletten haben Byk und Jaffe[558]) bestimmt (s. S. 71). Das Spektrum der alkoholischen Lösung hat Vogel[193]) abgebildet.

Für die Dichte frischer grüner Lösungen von $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ fanden Jones und Bassett[478]) bei 18°:

Mol/l	d 18°	Mol/l	d 18°	Mol/l	d 18°
0,05	1,0099	0,4	1,0507	0,9	1,1117
0,1	1,0142	0,5	1,0628	1,0	1,1227
0,2	1,0258	0,6	1,0773	1,5	1,1806
0,3	1,0369	0,7	1,0889	2,0	1,2397
				2,25	1,2631

Nach Quincke[227]) hat eine Lösung von 20,8 % $CrCl_3$ $d_4^{15°} = 1{,}2030$.

Für die Gefrierpunkte der Lösungen liegen mehrere Messungsreihen von Marchetti[276]), Werner und Gubser[409]) und Jones und Bassett[478]) vor:

g $CrCl_3$ in 100 g H_2O	g $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 100 g H_2O*)	Gefrierpunkt Δ	Mol.-Gew.*) für $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (grün)	
0,5248	0,8828	−0,155°	108,2	Marchetti
1,0336	1,7389	−0,295°	111,9	
1,5750	2,6497	−0,425°	118,4	
1,7841	3,0016	−0,480°	119,1	
2,5631	4,3171	−0,695°	118,0	
3,4259	5,7696	−0,935°	117,2	
4,8208	8,1105	−1,330°	115,8	
6,1755	10,3895	−1,735°	117,2	
8,5094	14,3008	−2,505°	108,4	
9,4371	15,877	−2,915°	103,5	
	1,3966	−0,215	123,4	W. u. G.
	1,7140	−0,260	125,2	
	4,8450	−0,710	129,6	

Jones und Bassett:

Mol/l:	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Δ:	−0,268°	−0,510°	−1,030°	−1,570°	−2,160°	−2,910°	−3,610°

Mol/l:	0,7	0,9	1,0	1,5	2,0	2,25
Δ:	−4,55°	−6,30°	−7,46°	−15,00°	−27,00°	−33,00°

Die Siedepunkte der Lösungen des dunkelgrünen 6-Hydrates in organischen Lösungsmitteln sind mehrfach zur Molekulargewichtsbestimmung ermittelt worden. Piccini[298]) fand im Mittel ein Molekulargewicht (theoretisch 266,6) von 228 in Äthylalkohol, von 271 in Aceton, dagegen etwa 50 in Methylalkohol. Werner und Gubser[409]) fanden in Äthylalkohol ganz unregelmäßige Zahlen von 215 bis 328. Jost[499]) erhielt in Methylalkohol 33,2, was auf weitgehenden Austritt des Wassers schließen läßt.

Für das molare elektrische Leitvermögen μ der wässerigen Lösungen fand Bjerrum[516]) (vgl. auch Werner und Gubser[498])):

t	Mol/l	μ (rec. Ohm)
25°	0,00322	103,1
„	0,01074	97,9
19,85°	0,00334	88,6
„	0,00998	83
„	0,0307	79,5
1°	0,008	49,0

*) Von W. u. G. aus Marchettis Zahlen berechnet.

Unvereinbar mit diesen Werten und offenbar unrichtig sind die Messungsergebnisse von Jones und Bassett[478]) sowie Jones und Jacobson[545]).

Für das molare Leitvermögen einer Methylalkohollösung fand Jost[499]) bei Zimmertemperatur:

l/Mol:	120,9	55,5	28,7	15,48	11,55
μ:	64,2	59,0	52,6	46,5	43,5 rec. Ohm.

Den Hydrolysengrad des gelösten 2-Chloro-Chromichlorides hat Bjerrum[516]) ähnlich wie beim violetten Salz zu bestimmen versucht, doch erhielt er wegen der schnellen Veränderung der Lösungen nur Näherungswerte. Er fand die Hydrolysenkonstante $K = 4{,}3 \cdot 10^{-6}$ bis $3{,}25 \cdot 10^{-6}$ bei 25°. Jedenfalls ist also die Hydrolyse hier weniger stark als beim violetten Salz; doch reagieren die Lösungen sauer. Bestätigt wurden Bjerrums Ergebnisse von Denham[528]). Vgl. auch van Pelt[1315]) sowie Sand und Grammling[541]).

Die Wärmetönung der Reaktion

$CrCl_3$ (grün, gelöst) + 3NaOH (gelöst) → $Cr(OH)_3$ + 3NaCl

beträgt bei 10° + 31500 cal; das ausgefällte Hydroxyd löst sich in Salzsäure wieder unter Entwicklung von 20700 cal nach Recoura[233]) oder 20600 cal nach Petersen[259]); die hierbei entstehende Lösung ist aber violett! (s. S. 90, Anm. 1).

Das Chlor wird aus den Lösungen durch Silbernitrat nur etwa zu $^1/_3$ gefällt (s. unter Konstitution S. 89).

Die Lösung hat einen intensiv süßen Geschmack (Werner und Gubser[409])).

Rotes Chromichlorid-Alkoholat $CrCl_3 \cdot 3C_2H_5OH$ und die roten Hydrate. Bei Behandlung von aluminothermischem Chrom mit absolut alkoholischem Chlorwasserstoff unter Feuchtigkeitsausschluß bildet sich, wie Koppel[408]) beobachtete, eine dunkelrote Lösung, aus der sich beim Verdampfen über Schwefelsäure rote Nadeln von $CrCl_3 \cdot 3C_2H_5OH$ abscheiden; dasselbe Produkt erhält man durch Auflösen von Chromichloridanhydrid in absolutem Alkohol, Einleiten von Chlorwasserstoff und Verdunsten der Lösung.

Das rote Alkoholat ist an trockener Luft dauernd haltbar, durch Feuchtigkeit geht es bald in dunkelgrünes 6-Hydrat über; in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton löst es sich mit roter Farbe, die aber mehr oder weniger schnell in Grün umschlägt. Im allgemeinen verhält sich die rote alkoho-

v = 38,82 l t = 0°		v = 28,79 l t = 24,5°	
l/Mol	μ rez. Ohm	l/Mol	μ rez. Ohm
1 v	12,48	1 v	19,25
2 v	14,21	2 v	22,01
4 v	15,81	4 v	24,79
8 v	17,16	8 v	27,08
16 v	17,49	16 v	29,20
32 v	18,32	32 v	31,17
64 v	19,15	64 v	33,49
128 v	20,89	128 v	37,07
		264 v	47,20

lische Lösung zur grünen ganz analog, wie die grüne wässerige 6-Hydratlösung zur violetten. Beim Erhitzen wird Alkohol und Chloräthyl abgegeben. Das Leitvermögen der frischen, roten alkoholischen Lösungen ist sehr gering, fast Null (s. unten S. 93). Für das molekulare Leitvermögen μ der sich nicht mehr ändernden grünen Lösungen mit 1 Mol $CrCl_3 \cdot 3C_2H_5OH$ in v l fand Koppel[408]) die in der vorstehenden Tabelle S. 86 angegebenen Werte.

Das 2-Chloro-Chromichlorid-4-Hydrat gibt bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd Wasser ab und geht in ein rotes niederes Hydrat über, das noch etwa 1,5 Mole Wasser enthält und sich mit gelbgrüner Farbe in Wasser löst, die bald in blauviolett umschlägt. Wird die Entwässerung bei allmählich bis 150° steigender Temperatur im Chlorwasserstoffstrom ausgeführt, so hinterbleibt ein gleichfalls rotes Produkt mit noch 0,5 Molen Wasser, das eine rote (zuerst kolloidale?) Lösung liefert (Bjerrum[518])). Diese wasserarmen roten Chloride scheinen — schon ihrer Farbe wegen — mit dem alkoholhaltigen Chlorid nahe verwandt zu sein. Übrigens sind auch schon früher rote Chromichloridlösungen beobachtet worden, die wahrscheinlich zu den roten wasserarmen Hydraten gehören. Nach Recoura[233]) unterscheiden sich nämlich die durch Lösen von Chromichloridanhydrid oder durch Oxydation von Chromochlorid mit Chlor hergestellten Lösungen wesentlich von den aus den Hydraten bereiteten, indem sie 1. bei Fällung mit Natriumhydroxyd eine von der Konzentration unabhängige Wärmetönung von 26200 bis 27000 cal geben (vgl. S. 81 u. 86) und 2. durch Chlorwasserstoff sehr schnell eine rotbraune Farbe annehmen, während alle anderen Lösungen diese Farbänderung erst nach mehreren Tagen zeigen. Recoura nimmt in den roten Lösungen eine Chromichloridchlorwasserstoffsäure an und konnte auch durch Äther ein Produkt $CrCl_3 \cdot 2{,}5HCl$ erhalten; ebenso wahrscheinlich dürfte es aber sein, daß durch die Wirkung des Chlorwasserstoffs in Lösung die in dem alkoholhaltigen Chlorid und den roten Hydraten vorhandenen „roten" Komplexe gebildet werden.

Konstitution der Chromichloridhydrate. Auf Grund der von Werner entwickelten Anschauungen über die Konstitution anorganischer Verbindungen ist es Werner und Gubser[409]) zuerst möglich gewesen, für einen Teil der Chromichloridhydrate Strukturformeln aufzustellen, die die Eigenschaften der Verbindungen in anschaulicher Weise zur Darstellung bringen. Spätere Forschungen haben Werners Anschauungen nur bestätigen können.

Das Chrom hat nach Werner die Koordinationszahl 6; es können also sechs Reste mit ihm in direkte Bindung treten; sind diese Reste Wasser, so entsteht das dreiwertige Kation $[Cr(H_2O)_6]^{\cdots}$, dessen Chlorid $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ist. In diesem sind die Wassermolekeln der Reihe nach durch negative Reste, z. B. Chlor ersetzbar, und zwar so, daß jedes in den Komplex eintretende Chloratom seine Ionisierbarkeit verliert und dabei die Wertigkeit des Komplexes um eine positive Einheit vermindert; demnach erscheint folgende Reihe von Verbindungen möglich:

I. $[Cr(H_2O)_6]^{\cdots}Cl_3'''$ II. $[CrCl(H_2O)_5]^{\cdot\cdot}Cl_2''$ III. $[CrCl_2(H_2O)_4]\cdot Cl'$
IV. $[CrCl_3(H_2O)_3]$ V. $[CrCl_4(H_2O)_2]'R^{\cdot}$ VI. $[CrCl_5(H_2O)]''R_2^{\cdot\cdot}$
VII. $[CrCl_6]'''R_3^{\cdots}$

Die Strukturformel I kommt dem violetten 6-Hydrat zu, dessen Wasser über Schwefelsäure nicht entweicht, dessen Chlor in Lösung augenblicklich durch $Ag^{\cdot}$ vollständig fällbar, also gänzlich ionisierbar ist, und dessen Leit-

vermögen unter allen Hydraten die größten Werte zeigt, entsprechend einem Zerfall in 4 Ionen. Das aus Gefrierpunktsbestimmungen berechnete Molekelgewicht (vgl. S. 79) beträgt etwa 76 ($CrCl_3 \cdot 6H_2O = 266{,}6$), deutet also auf weitgehende Ionisation; das Molekulargewicht in Methylalkohol (S. 79) spricht für eine festere Bindung des Wassers als im dunkelgrünen Chlorid (S. 85).

Die Strukturformel II kommt dem von Bjerrum entdeckten hellgrünen 6-Hydrat zu, das demnach als 1-Chloro-Chromichlorid zu bezeichnen ist. Die nach der Formel $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ zu erwartende leichte Entfernbarkeit des extraradikalen Wassermolekels ließ sich zwar — wegen Umwandlung in dunkelgrünes Chlorid — nicht erweisen, in der Lösung sind jedoch, entsprechend der Formel, nur $^2/_3$ des Chlors ionisierbar, d. h. sofort durch $Ag^{\cdot}$ fällbar, während das Leitvermögen etwa in der Mitte zwischen dem des violetten und des dunkelgrünen Chlorides liegt.

Die Strukturformel III kommt den drei dunkelgrünen Hydraten zu, die demnach alle als 2-Chloro-Chromichlorid zu bezeichnen sind und sich nur durch Menge und Bindungsart des Wassers unterscheiden, während ihre Lösungen identisch sind. Die festere Bindung der 4 intraradikalen Wassermolekeln ist deutlich dadurch nachweisbar, daß 10-Hydrat über Schwefelsäure schnell in 6-Hydrat und dieses schnell in 4-Hydrat übergeht, während die weitere Entwässerung sehr langsam erfolgt. Die Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln (s. S. 85) lassen keine sicheren Schlüsse zu; nur soviel glaubt Jost[499]) folgern zu dürfen, daß vom dunkelgrünen Chlorid (in Methylalkohol) das Wasser leichter abgespalten wird, als vom violetten Chlorid. Bemerkenswert ist auch, daß das Molekelgewicht in Wasser (120) viel größer ist als beim violetten Chlorid (76). Das Leitvermögen der Lösungen von 2-Chloro-Chromichlorid ist viel kleiner als bei den anderen Hydraten, in Übereinstimmung damit, daß nur 2 Ionen möglich sind. Endlich entspricht es der obigen Strukturformel, daß nur $^1/_3$ des vorhandenen Chlors durch $Ag^{\cdot}$ augenblicklich gefällt wird*).

Als besondere Konstitutionsformeln für die verschiedenen dunkelgrünen Hydrate haben später Werner und Gubser[498]) die folgenden vorgeschlagen und begründet:

4-Hydrat	6-Hydrat	10-Hydrat
$\left[Cr(H_2O)_4Cl_2\right]Cl$	$\left[\begin{matrix}H_2O \cdot Cl \\ H_2O \cdot Cl\end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]Cl$	$\left[\begin{matrix}H_2O \cdot Cl \\ H_2O \cdot Cl\end{matrix}Cr(H_2O \cdot H_2O)_4\right]Cl.$

Ein der Strukturformel IV (S. 87) entsprechendes Hydrat konnte bisher nicht dargestellt werden; es ist aber wahrscheinlich, daß dem roten alkoholhaltigen Chlorid die analoge Struktur $[CrCl_3 \cdot (C_2H_6O)_3]$ zukommt, wonach es eine nicht dissoziierende Verbindung wäre; hierfür spricht das sehr geringe Leitvermögen seiner frischen (roten) Lösungen. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß die von Bjerrum beschriebenen roten wasserarmen Verbindungen mit dem alkoholhaltigen Chlorid strukturell nahe verwandt sind, so zwar, daß sie kein ionisierbares Chlor enthalten. Hierfür würde — außer der Farbe — auch die Tatsache sprechen, daß das (schnell veränderliche) Leitvermögen ihrer frischen Lösung noch geringer ist als das des 2-Chloro-Chromichlorides. Derartige Komplexe sind auch vermutlich in den roten Lösungen enthalten, die man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chromichloridlösungen erhält. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß durch Chlorwasserstoff auch die den

*) Dies gilt nur mit Einschränkungen, vgl. S. 89.

Formeln V, VI und VII entsprechenden Verbindungen entstehen können, wie schon Recoura vermutete (s. S. 87). Einige dieser letzten Verbindungstypen werden unter den „Doppelsalzen des Chromichlorides" besprochen werden (S. 100).

Die Fällbarkeit des Chlors in den Chromichloridlösungen. Die Bestimmung der Konstitution der Chromichloridhydrate findet ihre stärkste Stütze in dem verschiedenen Verhalten der Chloridlösungen bei der Fällung mit Silberion. Während aber die oben angeführten Angaben beim violetten Chlorid und — soweit bekannt — auch beim hellgrünen 1-Chloro-Chlorid uneingeschränkt gelten, zeigen sich beim dunkelgrünen 2-Chloro-Chlorid erhebliche Widersprüche und Verwickelungen.

Péligot[58]) und Jörgensen[211]) fanden, daß in der Lösung des dunkelgrünen Chlorides $^2/_3$ des Gesamtchlors sofort gefällt werden, während Werner und Gubser[409]) bei 0° beim raschen Arbeiten nur $^1/_3$ des Chlors als ionisiert nachweisen konnten und Wyrouboff[428]) $^5/_6$ als sofort fällbar annahm*). Die Ursache dieser Verschiedenheit der Angaben ist aufgeklärt worden durch eine sehr umfassende Untersuchung von Weinland und Koch[461]), die den Nachweis erbrachten, daß die Menge des augenblicklich fällbaren Chlors nicht nur von der Temperatur und der Geschwindigkeit der Ausführung abhängt, sondern in noch viel höherem Maße von der Natur des zum Fällen verwendeten Silbersalzes und der zugesetzten Säure.

Versetzt man die frische Lösung des dunkelgrünen Chlorides — ohne Säurezusatz — mit Silberacetat in berechneter Menge, so wird sogleich das ganze Chlor gefällt, ebenso verhält sich nach Piccini[298]) Silberfluorid. Lactat, Nitrit und Sulfat fällen gleichfalls vollständig, wenn sie im Überschuß vorhanden sind. Nitrat, Chlorat und Perchlorat fällen auch in großem Überschuß nicht alles Chlor, so z. B. das Perchlorat nur $^1/_3$, die anderen mehr. Führt man die Reaktionen mit den erwähnten Silbersalzen unter Zusatz der in ihnen enthaltenen Säuren aus, so erhält man bei den starken Säuren (HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, $HMnO_4$) nur $^1/_3$ des vorhandenen Chlors als Silberchlorid, bei Schwefel- und Milchsäure ein wenig mehr und bei Essigsäure schließlich nie unter $^2/_3$. Es ist also sowohl das Anion des Silbersalzes wie die Stärke der zugefügten Säure maßgebend für die Menge des sofort ausfällbaren Chlors[461]). Piccini[298]) fand, daß aus Lösungen des dunkelgrünen Chlorides in Äthylalkohol oder Aceton durch alkoholische oder acetonische Silbernitratlösung sofort alles Chlor gefällt wird, während in Methylalkohol — der sich dem Wasser nähert — die Fällung nur allmählich stattfindet.

Ein Verständnis der geschilderten Erscheinungen ist angebahnt worden durch eine Anzahl von Beobachtungen, aus denen Olie[494]) den Schluß zog, daß die an und für sich sehr schnell verlaufende Umwandlung $[CrCl_2(H_2O)_4]^+ \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{\cdots}$ durch H^+-ionen verzögert wird**). Diese Annahme erklärt, daß durch Zusatz von Säuren, besonders starken Säuren, die sofort fällbare Chlormenge auf das erreichbare Minimum vermindert wird, daß in Alkohol und Aceton, wo Hydrolyse und also H^+-ionen fehlen, alles vorhandene Chlor gefällt wird, und daß endlich in neutralen Lösungen bei Zusatz von Silbersalzen schwacher Säuren, die Rückgang der H^+-ionenkonzentration veranlassen, größere Chlormengen gefällt werden, als durch Zusatz

*) Es handelt sich natürlich nur um das augenblicklich fällbare Chlor. Bleibt die Lösung mit überschüssigem Ag-salz stehen, so wird alles Chlor gefällt.

**) Vgl. S. 91.

der Silbersalze starker Säuren. Allerdings wird das ganze Erscheinungsgebiet, worauf Olie hinwies, dadurch noch mehr verwickelt, daß bei höheren Konzentrationen die Anionen des Silbersalzes durch doppelte Umsetzung in den Chromikomplex eintreten und daß außerdem noch spezifische Wirkungen einiger Anionen, z. B. ClO'_4 und SO_4'' vorhanden zu sein scheinen. Jedenfalls aber kann als festgestellt gelten, daß unter günstigen Bedingungen, wo also das Chlorid $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ am besten vor Umwandlung geschützt ist, nur $^1/_3$ des Gesamtchlors durch $Ag^·$ sofort fällbar ist, so daß die angegebene Konstitutionsformel auch in dieser Beziehung als wohlbegründet erscheint.

Kinetik der Umwandlung der isomeren Chromichloridhydrate in Lösung*). Die frisch bereiteten Lösungen der verschiedenen Chromichloridhydrate sind instabile Gebilde, in denen sich wechselseitige Umwandlungen vollziehen, die zu bestimmten Gleichgewichten zwischen den verschiedenen in Lösung möglichen Formen führen. Je höher die Temperatur und je geringer die Konzentration, um so schneller wird das Gleichgewicht erreicht. Die folgenden Werte für das molare Leitvermögen**) (μ) von 2-Chlorochromichloridlösungen lassen die Änderungen und den Einfluß der Temperatur (t) erkennen (Werner und Gubser[409]):

(1 Mol $CrCl_3$ in 125 l; Z = Zeit seit dem Augenblick der Lösung)

$t = 25^0$, Z =	0	2	6	10	22	32	375 Min.
μ =	110,9	134,8	166,1	181,3	211,9	225,4	307,4
$t = 0^0$, Z =	0	0,5	6	18	24	73	88 Stund.
μ =	56,6	60,0	81,2	106,6	115,9	149,7	164,2

Während bei 25^0 die — wegen großer Verdünnung vollständige — Umwandlung nach 6 Stunden beendigt ist, findet dies bei 0^0 erst nach etwa 88 Stunden statt; bei 80^0 ist bereits nach einer Viertelstunde die grüne Lösung völlig in die violette verwandelt.

Die quantitative Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeiten konnte bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt werden. In konzentrierteren Lösungen sind nämlich — besonders bei höherer Temperatur —, wie später näher auseinandergesetzt werden wird, alle 3 Isomeren in beträchtlichen Mengen vorhanden, und die Feststellung der Kinetik solcher Reaktionen, die zu Gleichgewichten führen, bietet erhebliche Schwierigkeiten, abgesehen davon, daß es kaum möglich ist, die Mengen der einzelnen Verbindungen zu bestimmen***).

Dagegen ist in verdünnten Lösungen bei niedriger Temperatur das Gleichgewicht soweit nach der Seite des violetten Salzes verschoben, daß man die Umwandlung von 2-Chloro- und 1-Chloro-Chromichlorid als vollständig ver-

*) Die schnelle Umwandlung einer grünen Lösung in eine violette erreicht man nach Recoura[233]), wenn man mit Alkali das Hydroxyd ausfällt und sofort wieder in Salzsäure löst; nach Olie[494]) genügt es schon, nur soviel NaOH oder eines anderen alkalisch reagierenden Alkalisalzes zur grünen Lösung zuzusetzen, als ohne Bildung eines Niederschlages möglich ist, und dann wieder anzusäuern. Auch Erdalkalicarbonate wirken im gleichen Sinne; die Umwandlung in die violette Form scheint also sehr schnell zu verlaufen, wenn die hydrolytisch entstandene Salzsäure entfernt wird.

**) Auch die molaren Extinktionskoeffizienten (Bjerrum[549])) gestatten, die Umwandlungsgeschwindigkeit zu verfolgen.

***) Einige Berechnungen über konzentrierte Lösungen liefert Bjerrum[517]); auch in Olies Untersuchung[493]) finden sich Zahlenangaben über die Umwandlungsgeschwindigkeit.

laufend ansehen kann*), und es ist Bjerrum[516]) möglich gewesen, den Verlauf der Umwandlungsreaktion aufzuklären**).

Schon bevor das 1-Chloro-Chromichlorid bekannt war, ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Umwandlung des dunkelgrünen 2-Chloro-Chromichlorides in das violette Chlorid in folgenden Stufen verlaufe:

$$\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]Cl \xrightarrow{+H_2O} \left[Cr\begin{matrix}Cl\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]Cl_2 \xrightarrow{+H_2O} \left[Cr(H_2O)_6\right]Cl_3.$$

In der Tat hat Bjerrum gefunden, daß die Gesamtumwandlung weder einer Reaktion erster, noch zweiter oder dritter Ordnung entspricht, vielmehr nur als „Reaktion erster Ordnung mit Folgereaktion erster Ordnung" gedeutet werden kann. Es wandelt sich also zuerst (in monomolekularer Reaktion) das 2-Chloro-Chromichlorid in ein Zwischenprodukt um, das seinerseits (wieder in monomolekularer Reaktion) in violettes Chlorid übergeht. Das Zwischenprodukt ist 1-Chloro-Chromichlorid, das in fester Form isoliert werden konnte und dieselbe Umwandlungskonstante zeigte (Bjerrum[517, S. 602])), die auch bei der Folgereaktion der Umwandlung von 2-Chloro-Chromichlorid gefunden wurde. Ist also die Konzentration von 2-Chlorochlorid = a, von 1-Chlorochlorid = b und von violettem Chlorid = c in einer Lösung, so wird die Gesamtumwandlung durch die Gleichungen beschrieben, die durch Integration von

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a \quad \text{und} \quad \frac{dc}{dt} = k_2 b$$

entstehen (Bjerrum[516, S. 369])).

Der verhältnismäßig einfache Verlauf der Umwandlung ist zunächst nur in salzsäurehaltigen Lösungen zu beobachten, während für rein wässerige oder chloridhaltige Lösungen die Formeln nicht anwendbar sind. Dies ist darin begründet, daß die Chromichloride in wässeriger Lösung, wie bereits mitgeteilt, hydrolysiert sind und daß die dadurch entstehende Chlorwasserstoffsäure — oder richtiger die H·-ionen — die Umwandlung katalytisch verzögern. Dementsprechend lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der angeführten Gleichungen (nach den Versuchen) für 25° in der Form

$$k_1^{(25°)} = 0{,}00272 + \frac{0{,}0000162}{s} \quad \text{und}$$

$$k_2^{(25°)} = 10^{-7} \cdot \left(\frac{31}{s} + \frac{0{,}005}{s^2}\right)$$

darstellen, wo s die Konzentration der freien Salzsäure ist. Wird nun unter Anwendung dieser Konstanten der negativ katalytische Einfluß der H·-ionen berücksichtigt, so schließt sich auch in rein wässerigen und chloridhaltigen Lösungen die beobachtete Umwandlung quantitativ dem gegebenen Reaktionsschema an, womit dessen Gültigkeit als bewiesen gelten kann. (Vgl. auch Lamb[500])). Andererseits lassen sich unter Annahme der Gültigkeit dieser

*) Bei hoher Temperatur (90 bis 100°) findet in verdünnten Lösungen die Umwandlung violett ⟶ grün vollständig statt; sie entzieht sich wegen allzu großer Geschwindigkeit der Messung.

**) Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus dem molaren Leitvermögen bestimmt. Ist dieses für die Zeiten o, t und ∞, also für die frische (grüne), die z. T. verwandelte und die vollständig umgewandelte (violette) Lösung λ_o, λ_t, λ_∞, so ist die umgewandelte Salzmenge in Proz. $\alpha = \frac{\lambda_t - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda_o} \cdot 100$.

Reaktionsgleichung die Hydrolysenkonstanten der Chromichloride berechnen, in Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen ermittelten.

Eine Übersicht über den Verlauf der Umwandlung gibt die folgende Tabelle; es bedeutet m die Mol/l Chromichlorid, t die Temperatur, Z die Zeit in Minuten seit Beginn des Versuches, a die zur Zeit Z umgewandelte Menge von 2-Chloro-Chromichlorid in Proz.; außerdem ist das Lösungsmittel für das Chromsalz angegeben.

m = 0,00 322 t = 25° Wasser		m = 0,01 074 t = 25° Wasser		m = 0,01 007 t = 25° 0,0100 n-NaCl-lsg		m = 0,00 965 t = 25° 0,01020 n-Salzsäure		m = 0,008 t = 1° Wasser	
Z	a%	Z	a%	Z	a%	Z	a%	Z	a%
2	15,7	3	13,9	3	13,9	20	3,8	20	2,5
4	24,6	6	20,0	6	22,0	40	7,7	40	5,5
6	30,8	9	27,7	9	27,9	60	11,4	80	8,3
12	42,8	15	36,2	18	39,9	80	14,8	410	25,6
30	61,3	30	49,1	33	51,4	100	18,0	890	38,8
60	75,0	60	62,3	68	65,2	140	23,7	1130	45,6
90	82,0	90	69,6	114	74,2	290	38,4	1490	52,9
120	86,6	120	74,5	451	94,0	1624	67,3	3890	73,3
210	93,9	180	81,2	1564	99,9	2754	76,7	4430	80,1
		360	91,2			6120	92,5	5330	91,7
		∞	100,0			7140	94,5	∞	100,0

Der Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungskonstanten ist abnorm groß; zwischen 1° und 25° wächst für je 10° Temperatursteigerung k_1 um das 4,8ofache, k_2 etwa um das 4fache.

Unter der Annahme, daß die Hydrolysenprodukte des Chromichlorides viel schneller zerfallen als die nicht hydrolysierten Chloride, lassen sich die für den negativen katalytischen Einfluß der H·-ionen empirisch ermittelten Formeln auch theoretisch ableiten. Diese Annahme erklärt auch den großen Temperaturkoeffizienten, da mit steigender Temperatur nicht nur die Umwandlungsgeschwindigkeit, sondern auch die Menge der Hydrolysenprodukte zunehmen muß.

Bjerrums Messungen über die Umwandlung von 2-Chloro-Chromichlorid beziehen sich alle auf sehr verdünnte Lösungen mit höchstens 0,01 Mol/l; für wesentlich stärkere Konzentrationen (0,4 bis 0,85 Mol/l) hat Heydweiller[1341]) den Umwandlungsvorgang verfolgt, wobei er die Annahme macht, daß auch unter diesen Verhältnissen der Übergang in violettes Chlorid „nahezu vollständig" stattfindet. Gemessen wurden Änderungen des spezifischen Leitvermögens $\varkappa$ und der Dichte d der Lösungen von 2-Chloro-Chromichlorid bei 18,0° (s. Tabelle auf S. 93).

Nach Heydweiller, der die älteren Messungen Bjerrums nicht erwähnt, verläuft nun unter den angegebenen Bedingungen die Umwandlung des 2-Chloro-Chromichlorides derart, daß sich zuerst in der Lösung mit großer Geschwindigkeit 1-Chloro-Chromichlorid $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ bildet, das dann seinerseits langsam in das violette Chlorid übergeht. Nur der letzte Vorgang kommt in den obigen Zahlen zum Ausdruck, während der erste bei Beginn der mitgeteilten Messungen bereits abgelaufen ist. Die Auswertung der Messungsreihen zeigt, daß es sich hier um eine „dimolekulare Reaktion mit starkem Überschuß einer Komponente" (Wasser) handelt, und zwar sei die Reaktion

Tage nach Beginn des Versuches	Mole $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ im Liter					
	0,853		0,640		0,427	
	$10^3 \cdot \varkappa$	d_{18}^{18}	$10^3 \cdot \varkappa$	d_{18}^{18}	$10^3 \cdot \varkappa$	d_{18}^{18}
0	—	—	—	—	42,75	1,05533
7	79,85	1,11110	71,24	1,08458	57,81	718
12	84,3	172	76,28	521	62,33	782
20	89,0	254	80,90	593	65,60	809
40	96,0	366	85,96	665	67,53	841**)
61	98,0	403	86,85*)	686**)	67,67*)	
83	99,1	432				
153	99,7*)	442**)				

*) Näherungswerte des spezifischen Leitvermögens der graublauen Chromichloridlösungen.

**) Näherungswerte der Dichte der graublauen Chromichloridlösungen.

zwischen nicht ionisierten Molekeln $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2$ und Wasser der zeitbestimmende Vorgang.

Nach Kurilow[1314, 1369]) wird die Umwandlung des grünen in das violette Chlorid durch Licht beschleunigt.

Über die Geschwindigkeit der Umwandlung in den alkoholischen Lösungen des roten Chromichlorid-Alkoholats geben die folgenden Werte des molekularen Leitvermögens μ eine Vorstellung (Z = Zeit seit der Auflösung):

$v = 214{,}36$ l/Mol, $t = 0^0$

Z =	12	18	24	30	42	75	95	120	∞	Minuten
μ =	5,71	7,15	8,32	9,40	10,99	13,72	14,79	15,68	16,80	rec. Ohm

$v = 273{,}9$ l/Mol, $t = 0^0$

Z =	10	21	30	55	81	111	141	171	203	231	252	∞	Minuten
μ =	2,88	4,36	5,47	7,33	8,50	9,40	9,95	10,35	10,66	10,95	11,04	11,25	rec. Ohm.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit steigt also mit der Verdünnung, außerdem sehr stark mit der Temperatur (Koppel[408])).

Gleichgewichtsverhältnisse der Chromichloridhydrate.

Die ersten Versuche, nicht nur die Natur der in Chromichloridlösungen vorhandenen Verbindungen, sondern auch ihre Mengenverhältnisse in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen festzustellen, rühren von Recoura[233]) her; sie konnten naturgemäß nur zu orientierenden Ergebnissen führen. Mit den inzwischen geschaffenen besseren Hilfsmitteln hat Olie jr.[493, 496]) die Frage bearbeitet und dabei nicht nur die Verhältnisse in Lösungen — die homogenen Gleichgewichte — sondern auch die Existenzbedingungen der festen Hydrate neben Lösungen — die heterogenen Gleichgewichte — berücksichtigt. Seine sorgfältige, umfangreiche Untersuchung wurde jedoch vollendet, bevor das hellgrüne 6-Hydrat bekannt war, so daß er in Lösung nur die Existenz des violetten und des dunkelgrünen Chlorides voraussetzte. Infolgedessen sind seine Zahlenangaben zum größten Teil nicht ohne weiteres brauchbar, wenngleich sie wahrscheinlich durch ergänzende Messungen noch verwertbar gemacht werden können.

1. Gleichgewichte in Lösungen (homogene Gleichgewichte). Auf die Gleichgewichte, die sich infolge der umkehrbaren Umwandlungen

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$$

in Chromichloridlösungen — nach hinreichender Zeit — einstellen, sind von maßgebendem Einfluß a) die Konzentration, b) die Temperatur, c) die Lösungsgenossen.

a) Einfluß der Konzentration. Aus Recouras thermischen Messungen ergibt sich die Regel: Je verdünnter eine Chromichloridlösung ist, um so mehr herrscht das blaugraue Chlorid vor; je höher die Konzentration, um so größer ist der Gehalt an grünem, d. h. hellgrünem und dunkelgrünem Chlorid. Olie[493]) konnte diese Regel für verschiedene Fälle bestätigen, und Bjerrum[517]) ist es gelungen, in einigen Fällen die Mengenverhältnisse der isomeren Chromichloride im Gleichgewichtszustand festzustellen, wie folgende Übersicht zeigt:

(t ist die Temperatur, bei der Gleichgewicht erreicht wurde; Proz. bedeutet Prozente der Gesamtkonzentration.)

t = 25°	Gehalt an Chromichlorid violett	hellgrün	dunkelgrün
1 06 molare Lösung enthält	85 Proz.	13 Proz.	2 Proz.
0,01 „ „ „	99,75 „	0,25 „	—
t = Siedetemperatur			
Lösung von 1 Teil $CrCl_3 . 6 H_2O$			
in 3,5 Teilen Wasser enthält	46 „	54 „	—
„ 1,33 „ „ „	26 „	52 „	22 „
„ 1 „ „ „	20 „	57 „	23 „
„ 0,75 „ „ „	10 „	52 „	38 „
„ 0,50 „ „ „	2,4 „	47,2 „	50,4 „

Auffallend an diesen Zahlen ist, daß das 1-Chlorochlorid in verdünnteren Lösungen gegenüber dem 2-Chlorochlorid stark vorherrscht.

Aus dem Mitgeteilten erklärt es sich, daß verdünnte violette Lösungen dauernd unverändert haltbar sind und daß alle Lösungen beim Konzentrieren grün werden.

b) Einfluß der Temperatur. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge der grünen Chloride zu, wie sich ohne weiteres aus der Farbänderung beim Erwärmen der Lösungen ergibt. Dieser Temperatureinfluß läßt sich — für verdünnte Lösungen — auch aus der Wärmetönung der Reaktion $CrCl_3$ (grün) → $CrCl_3$ (violett) folgern, die Recoura für die Lösung von 1 Mol in 18 l zu + 9400 cal bestimmte. Da nämlich Temperaturerhöhung die mit Wärmeabsorption verbundene Reaktion begünstigt, so muß hiernach in der Wärme die relative Menge des grünen Chlorides vergrößert werden. Wie sich mit der Temperatur das Verhältnis von 1-Chlorochlorid zu 2-Chlorochlorid verschiebt, ist nicht bekannt.

Scheinbar im Widerspruch zu diesen Angaben stehen die oben angeführten Vorschriften zur Darstellung der Chromichloridhydrate. Während man bei der Bereitung des violetten Salzes die Lösung erhitzt, vermeidet man beim grünen Salz jede Temperaturerhöhung. Dies erklärt sich so, daß durch die Erhitzung nicht die maximal mögliche Menge an violettem Chlorid

erzeugt, sondern nur eine schnelle Umwandlung des ursprünglich vorhandenen grünen Chlorides in das violette Salz bewirkt werden soll; die zur Darstellung möglichst günstige Konzentration an violettem Chlorid wird durch die passende Wassermenge herbeigeführt.

c) Einfluß von Fremdstoffen. Schreibt man die Umwandlung der Chromichloridhydrate in Lösung in Form der Ionengleichung

$$[Cr(H_2O)_6]\cdots + 3Cl' \rightleftarrows [CrCl(H_2O)_5]\cdot\cdot + 2Cl' + H_2O \rightleftarrows [CrCl_2(H_2O)_4]\cdot + Cl' + 2H_2O,$$

so erkennt man, daß Chlorionen das Gleichgewicht — nach dem Massenwirkungsgesetz — von links nach rechts verschieben müssen; in der Tat ist lange bekannt, daß Salzsäure das grüne Chlorid begünstigt. Bjerrum[517]) fand z. B. folgende Zahlen (vgl. auch Olie[493, S. 47])):

Zusammensetzung der Lösung			Alter	% blaues Chlorid
4,5 mol. HCl,	0,3 mol.	$CrCl_3$	5 Monate	69,4
8,5 „ „	0,3 „	„	$4\frac{1}{2}$ „	6,0
8,5 „ „	0,2 „	„	13 „	6,0

Analog wie Salzsäure wirken natürlich auch andere Chloride. Diesem Einfluß der Chlorionen überlagert sich in derartigen konzentrierten Lösungen die Verminderung der aktiven Masse des Wassers, so daß, wie Bjerrum qualitativ zeigen konnte, auch Nitrate das grüne Chlorid begünstigen; der Einfluß der einzelnen Salze geht ihrer Gefrierpunktserniedrigung parallel.

2. Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen (heterogene Gleichgewichte). Infolge der Umwandlungen, die in den Schmelzen und Lösungen der Chromichloridhydrate eintreten, ist die Veränderlichkeit („Freiheit" im Sinne der Phasenregel) der aus festen und flüssigen Stoffen bestehenden Systeme größer, als man nach der Komponentenzahl annehmen sollte. Das System $CrCl_3 \cdot 6H_2O - H_2O$ ist demnach, sofern man die Zustände relativen Gleichgewichtes berücksichtigt, also nur kurze Zeiträume ins Auge faßt, nicht als binär zu betrachten, sondern — da im allgemeinsten Falle drei verschiedene Formen von $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in der Lösung vorhanden sein können — als quaternär-pseudobinär*); allerdings kann es dadurch, daß eines oder zwei der Isomeren praktisch verschwinden, tatsächlich unter bestimmten Bedingungen in ein ternär-pseudobinäres oder in ein echtes binäres System übergehen. Das Verhalten der letzten findet man natürlich auch immer dann, wenn man nur die — u. U. erst nach sehr langen Zeiten eintretenden — definitiven Gleichgewichtszustände berücksichtigt. Die Theorie solcher Systeme ist ausführlich von Bakhuis-Roozeboom und Aten[419]) entwickelt worden, deren allgemeine Betrachtungen leicht auf die Chromichloridhydrate zu übertragen sind.

a) Schmelzerscheinungen der Chromichloridhydrate. Nach den Untersuchungen von Olie jr.[493]), der allerdings das hellgrüne 1-Chlorochlorid noch nicht berücksichtigen konnte, zeigen die 2 isomeren (nicht isomorphen!) Chromichlorid-6-Hydrate beim Schmelzen das Verhalten eines binären Systemes (ohne Mischkristalle). Das violette 6-Hydrat schmilzt beim schnellen Erhitzen bei 95°; Zusatz des dunkelgrünen Hydrates erniedrigt den Schmelzpunkt, bis bei einem Gehalt von etwa 50 Proz. ein eutektischer Punkt bei etwa 73° erreicht wird. Bei größerem Gehalt an grünem Salz steigt der Schmelzpunkt wieder bis etwa 83°, wo auch reines dunkelgrünes Chlorid schmilzt. Dies

*) Vgl. S. 68.

ist jedoch nicht der Schmelzpunkt des reinen 2-Chlorosalzes*), sondern der „natürliche Schmelzpunkt", also der Punkt, wo neben einer im inneren Gleichgewicht befindlichen Schmelze (mit 36 Proz. violettem Chlorid?) festes 2-Chlorochlorid stabil ist. Die Existenz eines solchen Punktes bedingt, daß violettes Chlorid neben Schmelzen nie stabil sein kann, also in diesem Temperaturintervall die absolut instabile Form bildet.

Das Chromichlorid-10-Hydrat schmilzt bei raschem Erhitzen bei 32°. Jedoch ist dieser Punkt kein eigentlicher „kongruenter" Schmelzpunkt (wobei die Schmelze die gleiche Zusammensetzung wie der feste Körper haben müßte), sondern der Umwandlungspunkt von 10-Hydrat in 6-Hydrat + gesättigte Lösung; es handelt sich also um eines der Gleichgewichte, bei denen Wasser als unabhängiger Bestandteil beteiligt ist, wie sie nunmehr zu besprechen sind.

b) Löslichkeit und Stabilität der Chromichloridhydrate. Durch Olies mehrfach erwähnte Untersuchungen[493, 496]) sind wir einigermaßen über Löslichkeits- und Stabilitätsverhältnisse des violetten und dunkelgrünen 6-Hydrates und des 10-Hydrates unterrichtet, während von den anderen Hydraten auf diesem Gebiete nichts bekannt ist**).

Der Einfluß der sich in der Lösung vollziehenden Umwandlung auf die Löslichkeit eines Chromichloridhydrates ergibt sich aus folgender Überlegung: Wenn, wie es tatsächlich bei niederen und mittleren Temperaturen der Fall ist, die Sättigung einer Lösung mit Chromichloridhydrat — die 3 Isomeren sollen hier mit A, B, C bezeichnet werden — wesentlich schneller erfolgt, als die Umwandlung, so erhält man beim Schütteln eines der Chloride (A) mit Wasser zunächst eine gesättigte, fast reine Lösung dieses Chlorides A. Findet nunmehr die Umwandlung in die Isomeren B und C statt, so wird die Lösung dadurch an A ungesättigt und, wenn dieses noch als Bodenkörper vorhanden ist, muß es sich aufs neue bis zur Wiederherstellung der Sättigung auflösen. Es nimmt also — infolge der Umwandlung — die Gesamtmenge des gelösten Chromichlorides zu, während die in Form von A in Lösung verbleibende Menge wahrscheinlich infolge der Gegenwart von B und C geringer wird. Die Zunahme der Löslichkeit wird solange fortgehen, bis auch in der Lösung selbst „inneres" Gleichgewicht erreicht ist, wodurch dann das System in einen absolut beständigen Zustand gelangt. Ein solches Verhalten fand Olie tatsächlich beim dunkelgrünen 2-Chloro-Chromichlorid oberhalb 32°:

Zeit seit Beginn des Versuches:	0^{min}	8^{min}	38^{min}	1^{h}	$2^{h}10^{min}$	4^{h}	23^{h}	72^{h}
Gelöste Menge $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 g Lösung bei 35°:	62*)	65,9	66,7	66,2	68,9	70,8	71,34	70,8 g.

*) Extrapoliert.

Bei 32° wurden für Anfangs- und Endlöslichkeit (nach 11 Tagen) fast genau dieselben Zahlen gefunden. Natürlich muß sich diese Erscheinung mit steigender Temperatur — infolge der beschleunigten Umwandlung — immer mehr verwischen.

Verwickelter liegen die Verhältnisse unterhalb 32°, dem Umwandlungs-

*) Dieser Punkt ist wegen großer Umwandlungsgeschwindigkeit grün → violett nicht realisierbar.

**) Es wird im folgenden immer nur der Gesamtgehalt der Lösungen an $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ angegeben, da Olies Zahlen über die Mengenverhältnisse der in Lösung vorhandenen Isomeren ohne Zweifel (s. S. 93) noch erheblicher Korrekturen bedürfen.

punkt von 10-Hydrat in 6-Hydrat („inkongruenter" Schmelzpunkt). In der Tat geht dunkelgrünes 6-Hydrat durch Wasser unterhalb 32° stets in 10-Hydrat über. Nun wird aber dieser Umwandlungspunkt durch violettes 6-Hydrat erniedrigt. Schüttelt man also unterhalb 32° 10-Hydrat (oder dunkelgrünes 6-Hydrat, das aber sofort in 10-Hydrat übergeht) mit Wasser, so ändert sich die Löslichkeit in der oben angegebenen Weise; wenn aber eine bestimmte — von der Temperatur abhängige — Menge violettes Chlorid sich in der Lösung gebildet hat, so muß auch das feste 10-Hydrat in 6-Hydrat übergehen mit dem sich dann schließlich die Lösung ins Gleichgewicht setzt. Bei 29° erhielt Olie die folgenden Ergebnisse:

Zeit seit Beginn des Versuches	Gelöste Menge $CrCl_3 . 6 H_2O$ in 100 g Lösung	Bodenkörper
0	60 g	10-Hydrat
7 min	61,35 „	„
20 min	62,46 „	„
1 h 55 min	65,04 „	„
4 h 30 min	**67,41** „	6-Hydrat
29 h *)	**67,59** „	„
48 h	69,42 „	„
72 h	68,7 „	„

*) Inzwischen war 10-Hydrat zugegeben worden.

Bei etwa 67,5 Proz. findet also die Umwandlung des Bodenkörpers statt. Auch bei 25°, wo die Anfangslöslichkeit an 6-Hydrat etwa 56 Proz., die Endlöslichkeit 68,6 Proz. beträgt, findet noch eine Umwandlung von 10-Hydrat in 6-Hydrat statt. Bei noch niedrigeren Temperaturen wird aber aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gebiet auftreten, wo auch 10-Hydrat neben den im „inneren" Gleichgewicht befindlichen Lösungen stabil ist.

Für das violette 6-Hydrat fand Olie bei 25° eine Anfangslöslichkeit von 62 Proz., die in 5 Tagen auf 72 Proz. anstieg, dann aber wieder abnahm infolge der unter der Lösung stattfindenden Umwandlung des violetten in das dunkelgrüne Chlorid; natürlich wird demnach schließlich dasselbe Gleichgewicht erreicht wie beim grünen Chlorid. Dies beweist, daß violettes Chlorid bei 25° nicht dauernd neben Lösung bestehen kann. Vorübergehend konnte Olie auch eine gleichzeitig an grünem und violettem Chlorid gesättigte Lösung (mit etwa 76,5 Proz. $CrCl_3 \cdot 6H_2O$) erhalten.

Soweit die angeführten Versuche erkennen lassen, ist im ganzen Existenzgebiet von Lösungen 10-Hydrat oder dunkelgrünes 6-Hydrat als dauernd stabile Form zu betrachten. Ein vollständiges Bild der Gleichgewichte und Existenzgebiete im System $CrCl_3 + H_2O$ läßt sich noch nicht entwerfen.

Chromioxychloride. Wie alle wasserhaltigen Chloride schwacher Basen geben auch die besprochenen Chromichloride oder ihre konzentrierten wässerigen Lösungen beim Erhitzen auf höhere Temperatur neben Wasser Salzsäure ab; dabei gehen sie in amorphe, rötliche, violette, graugrüne oder grüne Stoffe über, deren Zusammensetzung wasserhaltigen Oxychloriden entspricht. Solche Verbindungen entstehen auch, wenn man neutrale Chloridlösungen mit überschüssigem Chromihydroxyd längere Zeit kocht oder mit Alkalien behandelt und die entstandenen Lösungen eindampft.

Die Zusammensetzung dieser Oxychloride ist nach der Art ihrer Herstellung sehr verschieden. So erhält man z. B. nach Moberg[38]), Schiff[127]) und Olie[495]) beim Erhitzen von Chromichloridhydrat auf 120° im Luftstrom $Cr_2Cl_5OH \cdot 4\,H_2O$, als blaßrotes (violettes) hygroskopisches Pulver; nach den beiden ersten entsteht bei 200° $CrCl_2OH \cdot H_2O$, ein graurotes Pulver, das nach Glühen und Ausziehen mit Wasser eine dunkelgrüne unlösliche Substanz der Zusammensetzung $CrCl(OH)_2$ liefert. Dieses Oxychlorid — jedoch in leicht löslicher Form — soll auch entstehen, wenn man Chromichloridlösung mit Chromihydroxyd lange kocht, bei 70 bis 80° eindampft und bei 100° trocknet.

Die meisten der für Oxychloride aufgestellten Formeln sind viel verwickelter als die angeführten, und es finden sich bei den verschiedenen

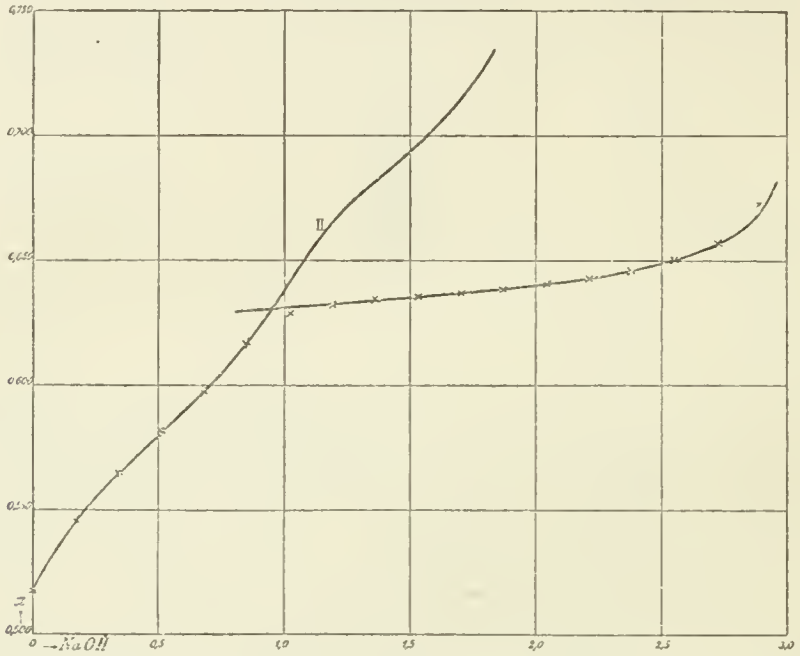


Fig. 5. Veränderung von [H·] in $CrCl_3$-Lösung bei Zusatz von NaOH.

Autoren zahlreiche Widersprüche. Da außerdem die Art der Bereitung dieser Oxychloride und ihre Trocknung eine ziemlich willkürliche ist und die stets amorphen Substanzen bisweilen auch nur teilweise löslich sind, so ist es sehr zweifelhaft, ob man es hier durchweg mit chemischen Verbindungen zu tun hat oder mit Gemischen, deren scheinbar rationelle Formeln nur dem Zufall zuzuschreiben sind. Zur Zeit muß in den meisten Fällen die letzte Annahme als wahrscheinlich betrachtet werden, wie denn ja durch alle neueren genauen Untersuchungen die Zahl der „basischen" Verbindungen erheblich eingeschränkt worden ist. Von einer besonderen Besprechung der einzelnen Stoffe[38, 39, 60, 103, 127, 144]) kann daher abgesehen werden.

Die Bildung gelöster Chromioxychloride bei Zusatz von Natriumhydroxyd zu verdünnten violetten Chromichloridlösungen hat Bjerrum[1153]) durch Bestimmung der H·-Konzentration aus Potentialmessungen im Anschluß an seine älteren Messungen der Hydrolyse des Chromichlorides (s. S. 80) untersucht. Bjerrum fand, daß die Bildung der Oxychloride eine schnell verlaufende Reaktion ist, die durch Zusatz von Salzsäure schnell und vollständig rückgängig gemacht werden kann.

Die Figur 5 veranschaulicht die Veränderungen des Wasserstoffpoten-

tials — also auch der H·-Konzentration — einer violetten 0,01-molaren Chromichloridlösung bei Zusatz steigender Mengen einer 0,1275-molaren Natriumhydroxydlösung bei 17°. Solange weniger als 1 Mol NaOH auf 1 Mol $CrCl_3$ vorhanden ist, also auf dem stark ansteigenden Teil der Kurve, bleibt die Lösung klar; erst wenn mehr als 1 Mol NaOH zugesetzt wird, trübt sie sich unter Abscheidung von Chromihydroxyd, und dann nimmt bei Vergrößerung der Natriumhydroxydmenge die H·-Konzentration auch nur noch langsam ab.

Solange die Lösung klar bleibt, findet vorwiegend die Reaktion:

$$Cr\cdots + HOH \rightarrow Cr(OH)\cdot\cdot + H\cdot \qquad (1)$$

statt, daneben in geringerem Umfang auch weiterhin:

$$Cr(OH)\cdot\cdot + HOH \longrightarrow Cr(OH)_2\cdot + H\cdot \qquad (2)$$

Dies ergibt sich daraus, daß eine Berechnung des steil ansteigenden Teiles der Kurve möglich ist, wenn man auf die genannten Reaktionen das Massenwirkungsgesetz anwendet.

In dem Gebiete, wo sich Chromihydroxyd ausscheidet, also auf dem flach ansteigenden Teil der Kurve, geht die Hydrolyse weiter nach:

$$Cr(OH)\cdot\cdot + 2\,H_2O \longrightarrow Cr(OH)_3 + 2\,H\cdot \qquad (3)$$

Die Massenwirkungskonstanten dieser 3 Reaktionen haben folgende Werte:

		0°	17°	25°
$\frac{[Cr(OH)\cdot\cdot]\,[H\cdot]}{[Cr\cdots]}$	$= k_1 \cdot 10^4 =$	0,22	0,62	0,98
$\frac{[Cr(OH)_2\cdot]\,[H\cdot]}{[Cr(OH)\cdot\cdot]}$	$= k_2 \cdot 10^4 \leqq$	0,0025	0,0059	—
$\frac{[H\cdot]^2}{[Cr(OH)\cdot\cdot]}$ *)	$= k_3 \cdot 10^4 =$	0,278	0,98	—

Mit Hilfe dieser Zahlen ist es möglich, auch angenähert die Mengen basischer Chromiverbindungen zu berechnen, die sich in einer 0,01-molaren Chromichloridlösung bei Zusatz wechselnder Mengen (x Mole) von 0,1275-n· Natriumhydroxyd bilden. Einige dieser von Bjerrum berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle enthalten:

x	Konzentration in Mol/l · 10^4		
	$CrCl_3$	$Cr(OH)Cl_2$	$Cr(OH)_2Cl$
0	92,5	7,5	0
0,215	75,2	22,9	0,1
0,553	42,9	52,3	0,6
0,913	12,5	76,2	4,5
1,00	9,8	74,9	5,5
2,19	2,4	29,2	3,5
2,96	0,0	1,2	0,7

Aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Gleichgewichtskonstanten, die oben angeführt sind, lassen sich auch nach der Gleichung der Reaktionsisochore die Wärmetönungen der Reaktionen berechnen:

*) Diese vereinfachte Formel gilt, weil $Cr(OH)_3$ in der damit gesättigten Lösung konstant ist.

1) $Cr(OH)Cl_2 + HCl, aq \longrightarrow CrCl_3, aq + H_2O + 9600$ cal
2) $Cr(OH)_2Cl + HCl, aq \longrightarrow Cr(OH)Cl_2 + H_2O + 8060$ „
3) $Cr(OH)_3$ (fest) $+ 2\,HCl, aq \longrightarrow Cr(OH)Cl_2 + 2\,H_2O + 11600$ „

Aus 1 + 3 folgt:

$$Cr(OH)_3 \text{ (fest)} + 3\,HCl \rightarrow CrCl_3, aq + 3\,H_2O + 21200 \text{ cal},$$

während Recoura direkt 20700 ermittelt hat.

Außer den hier erwähnten monomolekularen Chromioxychloriden, deren Bildung und Umwandlung schnell und umkehrbar erfolgt, sollen nach Bjerrum noch polymere Chromioxychloride existieren, die durch langsam verlaufende Hydrolyse entstehen, über die Näheres aber noch nicht bekannt ist.

Doppelsalze des Chromichlorides. Mehrere Reihen von Doppelchloriden sind bekannt, deren wichtigste die roten Chromidoppelchloride vom Typus $CrCl_3 \cdot 2\,MCl \cdot H_2O$ und die grünen Doppelchloride vom Typus $CrCl_3 \cdot 2\,MCl \cdot 4\,H_2O$ sind. In beiden Reihen ist Chrom Bestandteil des Anions. Daneben existieren noch einige andere Verbindungen.

a) Wasserfreie Chromidoppelchloride. Beim Erhitzen von Kalium- oder Natriumbichromat mit Salzsäure und Alkohol bis zur vollständigen Reduktion und Eindampfen der Lösung erhielt Berzelius[49]) die Verbindungen $CrCl_3 \cdot KCl$ und $CrCl_3 \cdot NaCl$ als rotviolette amorphe Salze, die mit Wasser eine zuerst gelbrote, dann grüne Lösung geben. Beim Behandeln dieser Verbindungen mit absolutem Alkohol bleiben $CrCl_3 \cdot 3\,KCl$ und $CrCl_3 \cdot 3\,NaCl$ als rosenrote Kristallpulver zurück, die sich gegen Wasser wie die erstgenannten Salze verhalten.

Auch beim Behandeln von Kaliumbichromat mit Salzsäure und Alkohol unter Zusatz von Kaliumchlorid[161]) sowie beim Glühen eines Gemisches von Kaliumbichromat und Kohle im Chlorstrom[50]) erhält man wasserfreie rote Chromi-Kaliumchloride, die unzersetzt schmelzen. Dagegen wurde beim Zusammenschmelzen von violettem Chromichlorid mit Natriumchlorid ein grünes wasserlösliches Chromi-Natriumchlorid (unbekannter Zusammensetzung) erhalten[98]).

b) Wasserhaltige, rote Chromidoppelchloride. Entdeckt wurde diese Salzreihe von Godefroy[216]); ihre weitere Untersuchung verdanken wir Neumann[247]) und Werner und Gubser[409]). Neumann erhielt die Verbindungen durch Auflösen von Chromichlorid in 96 bis 97proz. Alkohol, Zusatz von wenig Metallchlorid und Kochen unter Einleiten von Salzsäure. Werner und Gubser lösten einfach die Komponenten in Wasser und dampften die Lösung unter Einleiten von Chlorwasserstoff ein.

Die Salze sind violettrote, sehr hygroskopische Kristallpulver, die mit Wasser eine rote, bald in Grün umschlagende Lösung geben. Im allgemeinen kommt ihnen die Zusammensetzung $CrCl_3 \cdot 2\,M^ICl \cdot H_2O$ zu, nur das Lithium- und Thalliumsalz zeigen Abweichungen. Ihrer Farbe nach sind sie wahrscheinlich mit dem S. 87 erwähnten hypothetischen roten Chromichlorid-3-Hydrat verwandt, aus dem sie durch Ersatz zweier H_2O-Molekeln durch $2\,M^ICl$ entstanden gedacht werden können:

$$\left(Cr\begin{matrix}Cl_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right) \qquad \left(\begin{matrix}Cl_3\\Cr(MCl)_2\\H_2O\end{matrix}\right) \text{ oder } \left(Cr\begin{matrix}Cl_5\\H_2O\end{matrix}\right)M_2$$

Hypothetisches rotes Trihydrat. Rote Chromidoppelchloride.

Hierfür spricht auch die von Werner und Gubser aufgefundene Tatsache, daß das Lithiumsalz bei Zusatz von $Ag^{\cdot}$ nicht sofort einen Niederschlag gibt; es ist also kein Chlor ionisiert.

Name und Formel des Salzes	Besondere Eigenschaften	Darsteller
Lithiumchromichlorid $CrCl_3 . 2 LiCl . 5 H_2O$	In Alkohol leicht mit grüner Farbe löslich	Werner u. Gubser[409]).
Kaliumchromichlorid $CrCl_3 . 2 KCl . H_2O$		Neumann[247]).
Rubidiumchromichlorid $CrCl_3 . 2 RbCl . H_2O$	Hellrot, langsam in kaltem, schnell in heißem Wasser mit grüner Farbe löslich	Neumann[247]), Werner u. Gubser[409]).
Caesiumchromichlorid $CrCl_3 . 2 CsCl . H_2O$	Verliert sein H_2O auch bei 160° nicht	Wells u. Boltwood[299]).
Ammoniumchromichlorid $CrCl_3 . 2 NH_4Cl . H_2O$		Neumann[247]).
Berylliumchromichlorid $CrCl_3 . BeCl_2 . H_2O$		Neumann[247]).
Magnesiumchromichlorid $CrCl_3 . MgCl_2 . H_2O$		Neumann[247]).
Thallochromichlorid $CrCl_3 . 3 TlCl$		Neumann[247]).

Nahe verwandt mit den roten Doppelchloriden ist das von Pfeiffer[396, 410]) dargestellte Chromi-Pyridiniumchlorid $CrCl_3(PyHCl)_2 \cdot 3H_2O$, welches aus $CrCl_3Py_3$ (s. Chromiammine S. 265) und Salzsäure in der Wärme oder aus Chromichloridlösung und Pyridiniumchlorid entsteht.

Es bildet braungelbe prismatische Nadeln mit einem Stich ins Violette, die sich aus Salzsäure umkristallisieren lassen, sehr zerfließlich sind und über Schwefelsäure nicht verwittern. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton. In Methylalkohol löst es sich braun, in Acetonitril violett. Die konzentrierte wässerige Lösung ist in der Hitze violett, in der Kälte grün. Da aus der Lösung mit $Ag^{\cdot}$ sofort nur $^2/_5$ des Gesamtchlors ausfallen, formuliert Pfeiffer dieses Salz als

$$\left(Cr\begin{matrix}Cl_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right)\cdot 2\,PyHCl \quad \text{oder} \quad \left(\begin{matrix}Cl\\Cr(PyHCl)_2\\(H_2O)_3\end{matrix}\right)Cl_2,$$

also auch als Derivat des hypothetischen Chromichlorid-3-Hydrates.

c) Wasserhaltige, grüne Chromidoppelchloride. Diese Verbindungen werden nur aus konzentrierten salzsauren Lösungen der Komponenten in der Kälte erhalten. Sie bilden grüne, leicht wasserlösliche Kristalle. Werner und Gubser[409]) betrachten sie als Abkömmlinge des grünen 6- oder 10-Hydrates, und zwar als $\left(Cr\begin{matrix}(ClM)_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right)Cl_3$, was dadurch gestützt wird, daß $Ag^{\cdot}$ in salpetersaurer Lösung sofort nur $^3/_5$ des Gesamtchlors fällt.

Lithium-Chromichlorid[409]) (nicht näher untersucht).

Rubidium-Chromichlorid[409, 498]) $CrCl_3 \cdot 2RbCl \cdot 8H_2O$.

Caesium-Chromichlorid $CrCl_3 \cdot 2CsCl \cdot 4H_2O$ geht bei 110° in das rote Salz über[299, 343, 409, 461]).

Ammonium-Chromichlorid $CrCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot 6H_2O$, grüne, vierseitige, rechtwinklige Tafeln[520]).

d) Chromichloriddoppelsalze mit negativen Chloriden. Antimon-Chromichloride. Chromichlorid verbindet sich mit Antimonpentachlorid in zwei verschiedenen Verhältnissen. Nach Weinland und Feige[443]) kristallisiert aus einer Lösung, die $SbCl_5 : CrCl_3$ im Verhältnis 12:1 enthält, ein Salz $3SbCl_5 \cdot CrCl_3 \cdot 13H_2O$ in grauvioletten hygroskopischen Nadeln aus, während bei einem Verhältnis $SbCl_5 : CrCl_3 = 3:1$ sich ein Salz $SbCl_5 \cdot CrCl_3 \cdot 10H_2O$ in grünen Kristallen bildet. Die Lösung des ersten in verdünnter Salzsäure ist blauviolett, die des letzten grün. Pfeiffer[444]) hat es sehr wahrscheinlich gemacht, daß den Salzen die folgende Konstitution zukommt:

$(SbCl_6)_3[Cr(H_2O)_6] \cdot 7H_2O$ — Grauviolettes Salz

$(SbCl_6)\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right] \cdot 6H_2O$ — Grünes Salz.

Das erste würde also das Kation des violetten, das letzte das Kation des dunkelgrünen Chromichlorides enthalten, während als Anion in beiden Fällen die „Metachlorantimonsäure" vorhanden wäre.

Chromi-Platinchlorid $CrCl_3 \cdot PtCl_4 \cdot 10H_2O$ bildet sich beim Verdampfen äquimolekularer Mengen von Chromichlorid und H_2PtCl_6 über Trockenmitteln oder auf dem Wasserbade in dünnen rhombischen Platten, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton sind. Es ist zu betrachten als $[CrCl(H_2O)_5]PtCl_6 \cdot 5H_2O$, also als Abkömmling des hellgrünen Chromichlorides (Higley[460])).

Chromichlorid-Phosphorpentachlorid entsteht aus $CrCl_3$ und PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr; nach Entfernung des überschüssigen PCl_5 bleibt eine blaue, kaum kristallisierte Masse zurück (Cronander[169])).

Aus Chromylchlorid und Phosphortrichlorid oder -tribromid in CCl_4-Lösung haben Fry und Donnelly[1380]) die Verbindungen $CrOCl \cdot POCl_3$ und $CrOCl \cdot POBr_3$ erhalten, indem Cr^{VI} zu Cr^{III} reduziert wird.

Chromibromid. Neben dem wasserfreien Salz sind — wie beim Chlorid — mehrere Hydrate sowie auch Mischsalze bekannt. Die Bromverbindungen sind strenge Analoga der Chloride, doch sind sie erheblich zersetzlicher.

Wasserfreies Chromibromid $CrBr_3$ entsteht 1. durch Überleiten von Bromdampf (auch mit Stickstoff) über stark erhitztes Chrom unter Feuererscheinung (Berthemot[96]), Moissan[220])); 2. bei Einwirkung von Bromdampf auf ein Chromioxyd-Kohle-Gemisch, wobei die Arbeitsweise genau der beim Chlorid angegebenen Vorschrift entspricht (Wöhler und Bauck[113])); 3. durch Überleiten von S_2Cl_2-Dampf und HBr über Cr_2O_3 bei etwa 135° (Bourion[526])).

Es bildet fast schwarze, hexagonale Kristallschuppen, die in dünner Schicht im durchfallenden Lichte grün, im reflektierten rot erscheinen. An und für sich löst es sich nicht in Wasser, wohl aber in Gegenwart von Chromosalzen (vgl. S. 76). Beim Erhitzen in der Luft liefert es Oxyd; in Wasserstoff wird es schon bei gelinder Wärme zu Chromobromid reduziert. Alkalien zersetzen es leichter als Chlorid [113]).

Hydrate des Chromibromides. Bekannt sind bisher ein grünes und ein damit isomeres violettes 6-Hydrat, ein 8-Hydrat und ein Alkoholat.

Grünes Chromibromid-6-Hydrat $CrBr_3 \cdot 6H_2O$, nach Werner und Gubser[409]) $[CrBr_2(H_2O)_4]Br \cdot 2H_2O$, wurde zuerst von Recoura[270]) kristal-

lisiert hergestellt, und zwar nach folgender — von Werner und Gubser etwas veränderten — Arbeitsvorschrift (vgl. auch Bjerrum[519])): Chromsäure (100 g) wird in Bromwasserstoffsäure (500 ccm) gelöst und die Lösung unter Einleiten von Bromwasserstoff auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingedampft, worauf man erkalten läßt, das abgeschiedene Bromid in Aceton löst und mit Äther fällt. Natürlich kann man zur Darstellung dieses Hydrats auch die Lösung des Anhydrids in Wasser oder des Chromihydroxyds in Bromwasserstoffsäure benutzen.

Das grüne Chromibromid-6-Hydrat kristallisiert nach Weinland und Koch[461]) in sechsseitigen Täfelchen, deren optische Eigenschaften denen des analogen Chlorides ähnlich sind. Es ist gelbstichiger als dieses und viel hygroskopischer; sein Geschmack ist süß. Über Schwefelsäure geht es in das 4-Hydrat über[519]). Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa das Doppelte seines Gewichtes von diesem Salz. Die Lösungswärme beträgt für 1 Mol + 680 cal. Das 6-Hydrat ist auch in Alkohol und Aceton, nicht aber in Äther löslich. Die rein grüne wässerige Lösung*) reagiert sauer. Die sofort durch $Ag^{\cdot}$ fällbare Brommenge ist von Menge und Art der vorhandenen Säure abhängig (s. beim Chlorid S. 89), beträgt jedoch mindestens $^2/_3$ des Gesamtbroms.

Bei der Ausfällung von Chromihydroxyd durch Natriumhydroxyd werden 33100 cal entwickelt; das Hydroxyd gibt mit Bromwasserstoff eine blaugraue Bromidlösung (Recoura[270])).

Das molare elektrische Leitvermögen einer frischen grünen Chromibromidlösung mit 1 Mol in 125 l ist

bei 25° 265,1 rec. Siemenseinheiten
„ 0° 70 bis 80 „ „ } Maximalwerte[409]).

In Analogie mit dem dunkelgrünen 2-Chloro-Chromichlorid wird dem grünen Chromibromid-6-Hydrat von Werner und Gubser[409]) die Konstitution $\left(Cr\begin{matrix}Br_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right)Br \cdot 2H_2O$ zuerteilt, womit allenfalls das einem zweiionigen Salz entsprechende Leitvermögen in Einklang stände, nicht dagegen die durch $Ag^{\cdot}$ sofort fällbare Brommenge. Diese Abweichnng ließe sich vielleicht aus einer sehr schnellen Umwandlung in $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ erklären. Tatsächlich beobachtete Bjerrum[519]) eine schneller und vollständiger verlaufende Umwandlung als beim Chlorid.

Graublaues (violettes) Chromibromid-6-Hydrat $[Cr(H_2O)_6]Br$ ein Isomeres des soeben beschriebenen Salzes, ist zuerst von Recoura[270]) folgendermaßen dargestellt worden: 50 g grünes Bromid werden mit 38 g Wasser $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht, worauf man die Lösung in einer Kältemischung abkühlt und Bromwasserstoff einleitet, der das Salz ausfällt. Einfacher ist es, in eine kalte Lösung von violettem Chromisulfat Bromwasserstoff zu leiten, wobei Bromid auskristallisiert (Higley[460])). Noch zweckmäßiger dürfte die Anwendung einer Nitratlösung sein. Zur Reinigung wird das Bromid in Wasser gelöst, mit Bromwasserstoff gefällt und über Schwefelsäure getrocknet.

Das graublaue Chromibromid schmeckt intensiv süß und ist äußerst hygroskopisch. Zur verdünnten Lösung löst es sich unter Entwicklung von 14350 cal[270]). In Alkohol ist es nach Recoura[270]) unlöslich, nach Werner

*) Absorptionsspektrum im kurzwelligen Teil s. Byk und Jaffe[558]), S. 71.

und Gubser[409]) löslich. In Aceton löst es sich, nicht jedoch in Äther[409]). Bei 100° geht es quantitativ in das grüne Isomere über. Die Umwandlungswärme des festen grünen in graublaues Bromid beträgt —2170 cal. Die graublaue (violette) Chromibromidlösung*) reagiert sauer, durch $Ag^{\cdot}$ wird darin sofort alles Brom gefällt. Bei der Reaktion

$CrBr_3$ (graublau, gelöst) + 3 NaOH (gelöst) → $Cr(OH)_3$ + 3 NaCl (gelöst)

werden + 21600 cal entwickelt[270]). Das hierbei gefällte Hydroxyd gibt mit Bromwasserstoff wieder eine graublaue Lösung. Das molare elektrische Leitvermögen μ violetter Chromibromidlösungen wurde von Werner und Gubser[409]) gemessen:

$t = 25^0$	$v =$ 125	250	500	1000 l/Mol	
	$\mu_{25} =$ 329,5	360,3	391,2	431,6 rec. Siemens-E.	
$t = 0^0$	$v =$ 125 l/Mol				
	$\mu_0 =$ 173 rec. Siemens.-E.				

Mit dem hohen Leitvermögen und den übrigen angegebenen Eigenschaften der Lösungen ist die eingangs angeführte, von Werner und Gubser[409, 429]) vorgeschlagene Konstitutionsformel in Einklang.

Violettes Chromibromid-8-Hydrat wurde von Varenne[203]) beschrieben, doch ist es weder von Recoura erwähnt, noch von Werner und Gubser erhalten worden; demnach erscheint seine Existenz zweifelhaft.

Braunes Chromibromid-3-Alkoholat $CrBr_3 \cdot 3C_2H_5OH$ ist das Analogon des roten Chlorides; es wird aus Chrommetall und alkoholischem Bromwasserstoff dargestellt und bildet braune, im durchfallenden Licht rötliche Kristalle, die mit Wasser und Alkohol eine braune, bald grün werdende Lösung geben; demnach erfolgt hier eine analoge Umwandlung wie beim entsprechenden Chlorid (S. 86) (Koppel[408])).

Umwandlung und Gleichgewicht der Chromibromidisomeren. Ganz ähnlich wie bei dem Chlorid finden auch beim Chromibromid in Lösung wechselseitige Umwandlungen der Isomeren statt, die zu einem Gleichgewichte führen. Sehr wahrscheinlich ist in Lösung auch die bisher noch nicht bekannte Verbindung $[CrBr(H_2O)_5]Br_2$ vorhanden. Die Geschwindigkeit der Umwandlung grün → violett ist sehr viel größer als beim Chlorid. So fanden z. B. Werner und Gubser[409]) für eine 0,008-molare Lösung von grünem Chromibromid folgende Werte des elektrischen Leitvermögens (μ) Z Minuten nach dem Auflösen:

$t = 25^0$	Z = fast 0	2	5	10	20	30	50	
	$\mu_{25^0} =$ 265,1	288,5	300,7	319,9	322,4	325,1	325,1	
$t = 1^0$	Z = fast 0	2	8	25	40	70	110	160
	$\mu_{1^0} =$ 70,7	77,2	94,5	111,1	115,5	125,8	136,3	156,1

Bei 25° ist demnach bereits nach 30 Minuten die Umwandlung vollständig, während bei 1° nach 160 Minuten fast der Endwert erreicht ist. Über die Farbänderungen des Bromides bei Zusatz von Metallchloriden vgl. Garrett[1266]).

Bei der vollständigen Umwandlung einer verdünnten grünen in eine violette Lösung werden 11500 cal für 1 Mol entwickelt (Recoura[270])). Dem entspricht es, daß, wie beim Chlorid, in verdünnten Chromibromidlösungen in der Kälte die violette Form vorherrscht; Zunahme der Temperatur, Er-

*) Absorptionsspektrum im kurzwelligen Gebiet s. Byk und Jaffe[538]), S. 71.

höhung der Konzentration und Bromwasserstoff begünstigen die grüne (komplexe) Form. Gegenüber dem Chlorid nimmt jedoch beim Bromid das blaue (violette) Isomere einen breiteren Raum ein (s. auch Bjerrum[519]). So konnte z. B. Recoura[270]) beim Konzentrieren einer violetten Bromidlösung zuerst Kristallisation des blauen Bromids beobachten, während beim Chlorid neben Lösungen nur das dunkelgrüne Salz stabil ist.

Doppelsalze des Chromibromids. Bisher sind nur wenige Vertreter der Doppelsalze des Chromibromids dargestellt worden, die sich in ihrem Verhalten den entsprechenden Doppelchloriden eng anschließen.

Rotes Rubidium-Chromibromid $CrBr_3 \cdot 2RbBr \cdot H_2O = [CrBr_5(H_2O)]Rb_2$ wird durch Eindampfen einer Lösung der Komponenten auf dem Wasserbade unter Einleiten von Bromwasserstoff in kleinen dunkelroten (bräunlich-violetten) Kristallen erhalten. Die Farbe ist viel dunkler als die der entsprechenden Chloride. Es gibt mit Wasser eine rote Lösung, die bald grün wird (Werner und Gubser[409]).

Grünes Rubidium-Chromibromid (Zusammensetzung?) entsteht aus der Lösung der Komponenten in einer Kältemischung[409]).

Pyridinium-Chromibromid $CrBr_3 \cdot 2PyHBr \cdot 3H_2O$ erhielt Pfeiffer[396]) beim Lösen von $CrCl_3 \cdot Py_3$ in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung in rotbraunen, zerfließlichen Prismen, die über Trockenmitteln nicht verwittern. Die wässerige Lösung ist grün, auch in der Hitze. Das Bromid ist auch leicht löslich in Methylalkohol (gelblich-grün), Acetonitril (kalt: grünbraun, heiß: dunkelbraun) und Alkohol (kalt: gelbgrün, heiß: gelbbraun).

Chromijodid. Das wasserfreie Salz CrJ_3 erhält man nach Moissan[220, S. 245]) durch Einwirkung eines Joddampf-Stickstoffstromes auf rotglühendes Chrom; es bildet dunkle, in der Durchsicht rote Kristalle.

Lösungen des Chromijodids erhält man aus Chromihydroxyd, Ag_2CrO_4 oder CrO_3 und Jodwasserstoffsäure (Moissan). 1 Mol HJ löst höchstens 1,5 Mole $Cr(OH)_3$, wobei natürlich basische Salze entstehen[103]).

In fester Form ist violettes Chromijodid-9-Hydrat $CrJ_3 \cdot 9H_2O$ dargestellt worden, und zwar durch Sättigen einer violetten Chromijodidlösung mit Jodwasserstoffgas. Dieses — leicht zersetzliche — Hydrat ist in Kristallen schwarzviolett, als Pulver olivengrün. Es ist sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Die Gefrierpunkte der wässerigen Lösungen deuten auf einen Zerfall in 4 Ionen, weswegen Higley[460]) als Konstitutionsformel $\left(Cr\begin{matrix}[(H_2O)_2]_3 \\ (H_2O)_3\end{matrix}\right)J_3$ annimmt.

Gemischte Chromihaloide. Für die Beständigkeit der in den dunkelgrünen Salzen vorhandenen 2-Halogen-Chromikomplexe spricht die Tatsache, daß es gelingt, das ionisierbare Halogen durch ein anderes zu ersetzen, wie folgende Verbindungen zeigen:

2-Bromo-Chromichlorid-6-Hydrat $[CrBr_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$, von Bjerrum[519]) aus 2-Bromo-Chromibromid und starker Salzsäure dargestellt, ist wie das 2-Bromobromid gefärbt und gibt über Schwefelsäure 2 Mole Wasser ab.

2-Chloro-Chromibromid-4-Hydrat $[CrCl_2(H_2O)_4]Br$, wurde von Bjerrum[519]) aus dem dunkelgrünen Chlorid und Bromwasserstoff erhalten. Es ist wie das 2-Chlorochlorid gefärbt und sehr zerfließlich.

Normales **Chromiacid** ist bisher noch nicht erhalten worden. Nach Wöhler und Martin[1392]) löst sich frisch gefälltes Chromihydroxyd in alkoholischer Stickstoffwasserstoffsäure mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung gibt im luftleeren Raum eine schwarzgrüne hygroskopische Masse, deren Zusammensetzung zwischen den Formeln $[Cr(N_3)_3OH]H$ und $[Cr(N_3)_4]H$ liegt; sie löst sich klar in Wasser und scheint nach ihren Reaktionen das Chrom in komplexer Form zu enthalten.

Chromicyanid und die Salze der Chromicyanwasserstoffsäure.

Das an und für sich wenig interessante Chromicyanid gewinnt dadurch an Bedeutung, daß es sich mit Metallcyaniden zu Verbindungen vereinigt, die als Salze der Chromicyanwasserstoffsäure zu betrachten sind und mit den Ferricyaniden große Ähnlichkeit besitzen, wenngleich sie viel weniger stabil sind als diese; so z. B. werden die Chromicyanide sowohl durch verdünnte Säuren wie auch durch längere Einwirkung von Alkalien vollkommen zersetzt. Trotzdem kann der Chromicyankomplex nur sehr wenig dissoziiert sein, da in den Chromicyanidlösungen alle Ionenreaktionen des Chroms fehlen.

Vor allem sind die Chromicyanide dadurch auffällig, daß bei ihnen die sonst für die Lösungen der Chromisalze so charakteristischen verschiedenfarbigen Isomeren nicht vorhanden sind, womit denn auch die Umwandlungserscheinungen fortfallen. In Übereinstimmung hiermit ist das Absorptionsspektrum der Chromicyanidlösungen von dem aller anderen Chromisalze vollkommen verschieden.

Chromicyanid $Cr(CN)_3$ entsteht durch Fällung von Chromisalzlösungen mit Kaliumcyanid als anfangs weißer, bald blaugrauer Niederschlag, der sich im Überschuß von Kaliumcyanid nur langsam löst und auch in Säuren löslich ist. In Wasserstoff kann man ihn ohne Zersetzung sehr hoch erhitzen (Berzelius[41])).

Chromicyanwasserstoffsäure, die Muttersubstanz der Chromicyanide, ist frei nur in Lösung erhalten worden und auch in dieser Form sehr vergänglich. Beim Behandeln einer Suspension von Blei- oder Silberchromicyanid mit Schwefelwasserstoff entsteht eine blutrote Lösung der Säure, die stark nach Blausäure riecht und sich bald unter Abscheidung von Chromicyanid und Chromihydroxyd zersetzt; nicht einmal durch Neutralisation mit Basen gelingt es, die normale hellgelbe Lösung der Chromicyanide wieder zu erhalten, vielmehr bleibt die Lösung rot und die Zersetzung schreitet fort[72, 139, 313]).

Kaliumchromicyanid $K_3[Cr(CN)_6]$ wurde von Böckmann[72]) erhalten und als Analogon von Kaliumferricyanid erkannt, von Stridsberg[140]) zuerst analysiert. Zur Darstellung gibt Christensen[225]) die folgende Vorschrift (s. auch Cruser und Miller[509])): Eine essigsaure Lösung von Chromihydroxyd (aus 50 g $K_2Cr_2O_7$) wird fast zur Trockne gedampft und der mit 300 ccm Wasser aufgenommene Rückstand in eine siedende Lösung von 200 g Kaliumcyanid gegossen, wobei eine braunrote Flüssigkeit entsteht, die nach dem Filtrieren auf 600 ccm eingedampft und zum Kristallisieren gestellt wird; die zuerst rotgelben Kristalle werden durch Umkristallisieren gereinigt. Moissan[204]) erhielt das Salz aus Chromoacetat und Kaliumcyanid*), und sicherlich wird sich die Darstellungsweise noch vielfach ändern lassen.

*) Vgl. Anmerkung S. 60.

Kaliumchromicyanid bildet hellgelbe, gut ausgebildete Kristalle des monoklinen Systems mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}2873:1:0{,}8045$ und dem Neigungswinkel $\beta = 90^0 3'$. Die Doppelbrechung ist positiv, der spitze Achsenwinkel schon in Luft ziemlich klein. Die zum Teil säulenförmig, zum Teil tafelig entwickelten Kristalle sind mit $K_3[Fe(CN)_6]$ völlig isomorph (Roelcke[313]), Dufet[411])). Das Salz hat die Dichte 1,71 und ist optisch inaktiv. Bei 20^0 lösen 100 g Wasser 30,96 g (Moissan[204]), Kaiser[139])); in Alkohol ist es unlöslich.

Die hellgelbe Lösung des Salzes zeigt in 15 cm dicker Schicht folgendes Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 6): kontinuierliche Absorption bis 710 $\mu\mu$, Bänder 545—542, 531—525, 520—518, 507—505, dann ununterbrochene Absorption von 476 $\mu\mu$ an (Lapraik[284])); Moissan[204]) gibt eine ähnliche

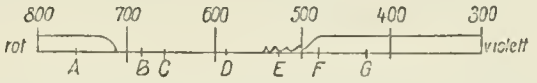


Fig. 6. Absorptionsspektrum von $K_3Cr(CN)_6$.

Schilderung. Das Spektrum weicht von dem der normalen Chromisalze völlig ab.

Für das äquivalente elektrische Leitvermögen Λ fand Walden[248]) bei 25^0:

v	=	32	64	128	256	512	1024 l/g-Äquivalent
Λ_{25}	=	139,5	148,7	155,7	162,0	167,3	171,9 rez. Ohm.

Die Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 30{,}3$ entspricht einer dreibasischen Säure. Das Salz hat keine giftigen Eigenschaften[204]).

Beim Glühen unter Luftabschluß zersetzt sich das Salz unter Stickstoffentwicklung vollständig; Chromcarbid und Kaliumcyanid bleiben zurück.

Die an und für sich schwach alkalische Lösung wird durch kurzes Kochen mit Alkalien und Alkalisulfiden nicht zersetzt, wohl aber nach längerer Zeit[204]). Verdünnte Säuren bewirken zuerst Rotfärbung ($H_3Cr(CN)_6$), sodann tritt unter Blausäureentwicklung völlige Zersetzung ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Salz in der Kälte scheinbar ohne jede Zersetzung[139, 313]), beim Erwärmen tritt Kohlenoxydentwicklung ein[204]). Konzentrierte Salpetersäure gibt unter Blausäureentwicklung eine orangerote Lösung, die plötzlich zu einer Gallerte gesteht[139, 313]). Kohlenoxyd läßt in der Lösung kein Analogon der Verbindung $K_3Fe(CO)(CN)_5$ entstehen[445]).

Bei der Elektrolyse der Lösung tritt an der Anode die Rotfärbung der freien Säure oder ihrer Zersetzungsprodukte auf (Moissan[204])). Mit Metallsalzen entstehen z. T. gefärbte, wenig lösliche Niederschläge, die Schwermetallsalze der Chromicyanwasserstoffsäure; bei ihrer Herstellung durch doppelte Umsetzung von Kaliumchromicyanid mit den betreffenden Metallsalzen in neutraler Lösung in der Wärme ist es zweckmäßig, einen Überschuß des Schwermetalles zu verwenden, weil sonst leicht alkalihaltige Produkte entstehen.

Ammoniumchromicyanid[139, 313]) $(NH_4)_3[Cr(CN)_6]$ wurde dargestellt durch Umsetzung von neutralem Ammoniumcarbonat mit basischem Bleichromicyanid*), wobei eine gelbe Lösung entsteht, aus der sich beim Verdunsten Tafeln oder Säulen abscheiden, die dem monoklinen System angehören; Axenverhältnis $a:b:c = 0{,}806:1:0{,}66$; Neigungswinkel $\beta = 72^0 14'$;

*) Überschuß von Ammoniumcarbonat bewirkt Zersetzung.

ihre Doppelbrechung ist negativ, Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Die Kristalle sind völlig isomorph mit Kaliumchromicyanid und Kaliumferricyanid. Ammoniumchromicyanid ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und sonst dem Kaliumsalz sehr ähnlich.

Lithiumchromicyanid $Li_3[Cr(CN)_6] \cdot 5H_2O$ erhielt Rölcke[313]) beim Behandeln äquivalenter Mengen Lithiumcarbonat und Silberchromicyanid in absolutem Alkohol mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Alkohols im Vakuum nach Vertreiben von H_2S und Zusatz von etwas Wasser. Das Salz bildet feine hygroskopische Nadeln.

Natriumchromicyanid[313]) $Na_3[Cr(CN)_6] \cdot 5H_2O$ oder $8H_2O$. Die ganz ähnlich wie beim Kaliumsalz hergestellte gelbe Lösung liefert beim Eindunsten ein braunrotes Öl, das nur auf umständliche Weise zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Erhalten wurden gelbe Nadeln in Drusen mit $8H_2O$ oder vierseitige (monokline?) Säulchen mit $5H_2O$. Das Salz ist sehr wasserlöslich.

Cuprochromicyanid[509]) $Cu_3[Cr(CN)_6]$ ist orangegelb.

Cuprichromicyanid[139, 313]) $Cu_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$, ein dunkelblauer Niederschlag, der sich beim Erhitzen zersetzt.

Silberchromicyanid[139, 313, 509]) $Ag_3[Cr(CN)_6]$, rötlich gelb, wird bei 100° ohne Zersetzung rosenrot, ist gegen Licht im trockenen Zustande unempfindlich. Das Salz ist sehr beständig. Es wird in der Kälte von keiner Säure angegriffen, auch nicht von Alkalien und von Ammoniak. Von Kaliumcyanid- und Natriumthiosulfatlösungen wird es aufgenommen.

Bariumchromicyanid[313]) $Ba_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 20H_2O$ wird dargestellt durch Kochen von Bariumhydroxyd oder -carbonat mit überschüssigem basischem Bleichromicyanid und Einengen der gelben Lösung. Es kristallisiert in hellgelben, glänzenden, luftbeständigen Rhombendodekaedern, die optisch isotrop sind.

Die analogen Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze konnten nicht kristallisiert erhalten werden.

Zinkchromicyanid[72, 313, 509]) $Zn_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$, gelbweiß, feinpulverig, leicht zersetzlich.

Cadmiumchromicyanid[139, 313, 509]) $Cd_3[Cr(CN)_6]_2$ ist ein schwach gelblich-weißer Niederschlag, der leicht von verdünnten Säuren zersetzt wird und in Ammoniak und Chlorammonium löslich ist. — Aus der Lösung in konzentriertem Ammoniak scheiden sich harte gelbe Nadeln von $Cd_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 6NH_3 \cdot 3H_2O$ — wohl $[Cd(NH_3)_2]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ — ab; ein vollkommenes Analogon zu Wyrouboffs entsprechendem Ferrocyanid.

Mercurochromicyanid[509]) bildet sich zuerst bei doppelter Umsetzung, wird aber sehr schnell zersetzt.

Thallochromicyanid $Tl_3[Cr(CN)_6]$ entsteht, wenn man basisches Bleichromicyanid mit zur völligen Umsetzung unzureichenden Mengen Thallosulfat kocht und die Lösung konzentriert. Es bildet dicktafelige Kristalle (Fischer und Benzian[430])). Ein von denselben Autoren beschriebenes Thallo-Kaliumchromicyanid $TlK_2[Cr(CN)_6]$ ist wohl nur ein isomorphes Gemisch.

Basisches Bleichromicyanid[139, 313]) $Pb_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 5PbO$ entsteht als gelblich-weißer amorpher Niederschlag beim Eintropfen ammoniakalischer Bleiacetatlösung in verdünnte Kaliumchromicyanidlösung unter Ausschluß von Kohlendioxyd; es ist wichtig als Ausgangsmaterial für mehrere der erwähnten Salze.

Neutrales Bleichromicyanid[139, 313, 509]) $Pb_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 30H_2O$ entsteht durch Fällen mit Alkohol aus der gelben beständigen Lösung, die sich beim Behandeln des basischen Salzes mit unzureichenden Schwefelsäuremengen bildet; es ist löslich in Wasser, leicht zersetzlich. Aus $K_3Cr(CN)_6$ und $Pb(NO_3)_2$-Lösung entsteht direkt kein Niederschlag.

Wismutchromicyanid[313]) $Bi[Cr(CN)_6]_3 \cdot 4{,}5H_2O$ entsteht nur aus gesättigten Lösungen und muß sofort von der Mutterlauge getrennt werden, weil diese bald basische Wismutsalze abscheidet. Es ist ein gelber, pulveriger Niederschlag, in Säuren leicht löslich, durch Natriumhydroxyd zersetzbar.

Manganochromicyanid[139, 313, 509]) $Mn_3[Cr(CN)_6]_2$, weißer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Ferrochromicyanid[72, 139, 204c, 313, 509]) $Fe_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 23H_2O$, ziegelroter feinpulveriger Niederschlag, der sich — trocken — bei 100° zersetzt; leicht in Säuren löslich, mit roter Farbe löslich in Natrium- und Ammoniumhydroxyd.

Nickelchromicyanid[313, 509]) $Ni_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O$, grünlich-hellblau, bereits bei 30° zersetzlich, verhält sich sonst wie das Eisensalz; löslich in überschüssigem KCN.

Kobaltochromicyanid[313, 509]) $Co_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 15H_2O$, zuerst rosa, dann fleischfarben; viel beständiger als das Nickelsalz, ganz unlöslich in Säuren, löslich in überschüssigem KCN, wird durch Alkalien zersetzt.

Auch zahlreiche Salze der Chromicyanwasserstoffsäure mit Metallamminen sind beschrieben worden.

Chromirhodanid und die Salze der Chromirhodanwasserstoffsäure. Chromirhodanid, das selbst ein sehr schwacher Elektrolyt ist, bildet mit den Rhodaniden stark positiver Metalle Verbindungen, die als Salze der nur in Lösung bekannten, stark komplexen Chromirhodanwasserstoffsäure zu betrachten sind.

Chromirhodanid $Cr(SCN)_3$. Die durch Auflösen von Chromihydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure entstehende grünviolette Lösung hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure eine grüne, glasige, hygroskopische Masse (Clasen[145]), Roesler[150])), aus der man Kristalle erhält, wenn man sie wiederholt an der Luft zerfließen läßt und wieder im Exsikkator eintrocknet (Cohn[412])). Die violetten Kristalle sind aber nicht isolierbar. Beim Erhitzen gibt das Rhodanid Chromioxyd. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester mit weinroter Farbe löslich. Die Lösung wird — besonders im Licht (Speransky[314])) — allmählich grün; dieselbe Farbe nimmt sie auch beim Erhitzen an, doch wird sie beim Erkalten wieder rot. In der frischen roten Lösung bleiben alle Ionenreaktionen von Chrom und Rhodan aus; das Chromirhodanid ist also nur sehr wenig dissoziiert. Dies ergibt sich auch daraus, daß Speransky[314]) die molare Gefrierpunktserniedrigung dieser Verbindung in Wasser nur wenig höher als bei einem Nichtelektrolyten fand (2,35 gegen 1,85); ebenso ist das molare elektrische Leitvermögen μ sehr gering. Speransky erhielt nämlich bei 25°:

v =	2,549	5,095	10,19	20,38	40,76	81,52 l/Mol
μ =	6,75	8,50	10,1	11,5	13,07	14,16 (rec. S.-E.?).

Das Leitvermögen nimmt allmählich — parallel der Farbänderung — infolge langsamer Dissoziation zu (vgl. auch S. 111).

Der Verteilungskoeffizient des Chromirhodanides*) zwischen Wasser und Äther wurde von Hantzsch und Vagt[413]) bestimmt, an Lösungen, die 1 Mol in 62 l enthielten:

Temperatur	0°	8°	20°	30°
Verteilungskoeff. $\frac{C_{Wasser}}{C_{Äther}}$ =	0,768	0,906	1,240	1,720

Mit steigender Temperatur nimmt also — wie beim Ferrirhodanid — die relative Konzentration im Wasser zu, woraus Hantzsch und Vagt schließen, daß in der Ätherschicht Verbindungen der Form $Cr(CNS)_3[C_4H_{10}O]_x$ anzunehmen sind, die mit steigender Temperatur zerlegt werden. Vielleicht werden auch mit steigender Temperatur die komplexen Chromirhodanidmolekeln im Wasser — die allein in den Äther übergehen — in zunehmendem Maße in Ionen zerlegt.

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Suspension von Silber- oder Bleichromirhodanid entsteht eine weinrote saure Lösung von Chromirhodanwasserstoffsäure, die sich beim Konzentrieren in Chromirhodanid zersetzt (Roesler[150])).

Die Salze der Chromirhodanwasserstoffsäure haben im allgemeinen die Zusammensetzung $[Cr(SCN)_6]M^I_3 \cdot xH_2O$.

Zur Darstellung der löslichen Salze (K-, NH_4-, Na-, Ba-Salz) kocht man die Lösung eines Chromisalzes mit dem Rhodanid des einzuführenden Metalles — Erwärmung beschleunigt die Komplexbildung —, entfernt aus der Lösung die fremden Salze durch Alkohol oder durch Kristallisation und dampft die Lauge bis zur Kristallisation ein, oder man dampft das ganze Reaktionsgemisch trocken und zieht das Rhodanid mit Alkohol aus (Roesler[150])). Einfacher ist es, nach Rosenheim und Cohn[412]) eine Lösung von Chromihydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure mit der berechneten Menge Metallrhodanid (3 Mole auf 1 Cr) zu versetzen und über Schwefelsäure zu konzentrieren. Die unlöslichen Metallchromirhodanide (Ag- und Pb-Salz) entstehen aus den löslichen durch doppelte Umsetzung.

Daß die Metallchromirhodanide nicht als Doppelsalze, sondern als Salze der komplexen Chromirhodanwasserstoffsäure zu betrachten sind, ergibt sich zunächst aus dem völligen Fehlen der Ionenreaktionen von Chrom und Rhodan in ihren Lösungen. Diese Auffassung wird ferner dadurch bestätigt, daß sich aus den Gefrierpunktsbestimmungen der van't Hoffsche Faktor i zu 3,5 ergibt, entsprechend einer nicht ganz vollständigen Dissoziation in $[Cr(SCN)_6]''' + 3M^{\cdot}$, während für ein Doppelsalz i viel größer sein müßte. Auch die Änderungen des Leitvermögens mit der Verdünnung erfolgen so, wie bei den Salzen einer dreibasischen Säure zu erwarten ist. Schließlich weist die Färbung der Lösungen, deren Absorptionsspektra für Kalium- und Natriumsalz nach Magnanini identisch sind, auf starke Komplexbildung hin.

Alles dies gilt jedoch nur für die frischen weinroten Lösungen, die sich aber im Laufe der Zeit verändern, indem der Chromrhodankomplex — unter Grünfärbung der Lösung — Spaltung erleidet. Dementsprechend zeigen ältere, besonders verdünnte Lösungen die Ionenreaktionen von Chrom und Rhodan, und gleichzeitig ändert sich ihr Gefrierpunkt und ihr Leitvermögen.

*) Dargestellt durch Ausschütteln einer Lösung äquivalenter Mengen von Chromialaun und Ammoniumrhodanid mit Äther, wobei kein Alkalirhodanid in den Äther geht.

So z. B. fand Cioci [344]) in einer frischen Lösung von Natriumchromirhodanid (3,276 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser) i = 3,6 und nach 48 Stunden i = 6,5. Eine Lösung des Kaliumsalzes (v = 118,5 l)

zeigte frisch das molare Leitvermögen μ_v = 308,6
nach 3 Tagen. μ_v = 391,3
" 4 " μ_v = 409,8
" 7 " μ_v = 440,6
" 3 Wochen μ_v = 516,6.

Es findet demnach in den roten Rhodanidlösungen eine ähnliche Reaktion statt, wie in den grünen Chloridlösungen. Hieraus ergibt sich, daß der Chromirhodanidkomplex eine geringere Stabilität besitzt als der Chromicyanidkomplex, der dauernd in seinen Lösungen haltbar ist. Welche Spaltungsprodukte aus dem Chromirhodanidkomplex entstehen, ist nicht bekannt.

Kaliumchromirhodanid $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$*) erhält man in der beschriebenen Weise in glänzenden Kristallen, die im auffallenden Lichte sehr dunkel rotviolett, im durchfallenden Lichte granatrot erscheinen. Sie gehören nach Voit (bei Roesler [150])) dem quadratischen System an; Axenverhältnis a : b = 1 : 0,746; Zwillingsbildung ist sehr häufig. Nach Clarke [186]) beträgt ihre Dichte bei 16° 1,7107, bei 17,5° 1,7051. Das Salz verändert sich weder an der Luft noch über Schwefelsäure; bei 110° verliert es Kristallwasser, bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein. 1 Teil der Verbindung löst sich in 0,72 Teilen Wasser und in 0,94 Teilen Alkohol; auch in Essigester ist sie löslich [150, 412]).

Für die frischen weinroten Lösungen ist nach Gefrierpunktsbestimmungen — bei Konzentrationen von 0,5 bis 7 Proz. — der van't Hoffsche Faktor i = 3,5 (Magnanini [300]), Speransky [314])). Das molare elektrische Leitvermögen μ der Lösungen hat nach Magnanini [300]) folgende Werte bei 25°:

v = 1 5 10 20 40 80 160 320 640 1280 2560 l/Mol
μ = 137 233 247 265 278 297 311 324 334 344 351 (Einheit unsicher!).

Bei der gleichen Temperatur 25°, jedoch als äquivalentes Leitvermögen λ für $^1/_3$ $K_3Cr(SCN)_6$ berechnet, gaben Rosenheim und Cohn [412]) folgende Zahlen:

v =	32	64	128	256	512	1024	l/g-Äquiv.
λ =	98,3	107,0	110,2	115,2	118,9	127,1	rec. Ohm.

Dhar [1284]) fand bei 30°:

v = 22,9 45,9 91,8 183,5 367,0 734,1 1468 2936 5873 10745 l/Mol
μ = 310,0 352,9 392,1 420,9 447,8 460,9 462,8 482,7 486,8 512,4 rec. Ohm.

In den roten Lösungen ist Chrom durch Alkalicarbonat und Schwefelammonium — selbst beim Kochen — nicht nachweisbar. Natronlauge und Ammoniak scheiden erst beim Sieden Chromihydroxyd aus. Die Rhodanreaktion mit Fe··· tritt gleichfalls erst in der Hitze ein.

Kaliumchromirhodanidlösungen werden durch Ca··, Sr··, Ba··, Zn··, Cd··, Mn··, Fe··, Co··, Ni··, Cu·· nicht gefällt; Hg·· gibt einen roten, Hg· einen gelben Niederschlag.

Die roten Lösungen werden beim Kochen grün, nehmen aber in der Kälte die ursprüngliche Farbe wieder an (Roesler [150])).

*) Ein 3-Hydrat kristallisiert nach Magnanini [300]) aus wässerigem Alkohol.

Ammoniumchromirhodanid $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ kann außer in der beschriebenen Weise auch dargestellt werden durch Auflösen von Chromihydroxyd in Ammoniumrhodanidlösung. Diese Reaktion ist der Auflösung von Quecksilberoxyd in Alkalichloriden analog und beweist die große Bildungstendenz und geringe Dissoziation des Chromirhodankomplexes. In seinen Eigenschaften ist das Ammoniumsalz ein vollständiges Analogon des Kaliumsalzes (Roesler [150]).

Eine Essigsäureverbindung des Ammoniumchromirhodanides

$$[Cr(CNS)_6](NH_4)_3 \cdot H_2O \cdot CH_3COOH,$$

rotviolette rhombische Nadeln, haben Maas und Sand [545e]) beschrieben.

Natriumchromirhodanid $Na_3[Cr(SCN)_6] \cdot 12H_2O$ wurde von Rosenheim und Cohn [412]) sowie Cioci [344]) aus Wasser in karmoisinroten Kristallen erhalten. Aus Alkohol kristallisiert nach Roesler [150]) ein 7-Hydrat in etwas helleren Blättchen. Die Hydrate sind nach Roesler und Cioci zerfließlich, nach Rosenheim und Cohn luftbeständig. Über Schwefelsäure sowie wenig oberhalb 100° verlieren sie — ohne weitere Zersetzung — ihr Wasser vollständig und werden dabei purpurviolett.

Cioci [344]) fand für frische Lösungen durch Gefrierpunktsbestimmungen i = etwa 3,5.

Das molare elektrische Leitvermögen μ bestimmte Magnanini [300]) bei 25°:

v =	1	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560 l/Mol
μ_v =	91,1	206	225	238	250	260	269	273	276	279 (Einheit?).

Gegen chemische Agentien sind die Lösungen nicht so widerstandsfähig wie die des Kaliumsalzes [150]).

Bariumchromirhodanid [150]) $Ba_3[Cr(CNS)_6]_2 \cdot 16H_2O$ kristallisiert in kurzen vierseitigen rubinroten Prismen, die an der Luft zerfließen, über Schwefelsäure verwittern.

Silberchromirhodanid [150]) $Ag_3[Cr(CNS)_6]$ entsteht bei doppelter Umsetzung als braunroter voluminöser Niederschlag, der bei 100° unter Wasserverlust in ein blaßrotes Pulver übergeht. Gegen Licht ist er unempfindlich, in Ammoniak nicht löslich, wird dagegen von Kaliumcyanidlösungen mit tief kirschroter Farbe aufgenommen.

Bleichromirhodanid [150]) konnte nicht von normaler Zusammensetzung erhalten werden. Aus Kaliumchromirhodanid und Bleiacetat bildet sich ein roter Niederschlag, der nach Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $Pb_3[Cr(SCN)_6]_2 \cdot 4PbO \cdot 12H_2O$ hat und durch Wasser in eine gelbe Verbindung $Pb_2[Cr_2(SCN)_{10}] \cdot 4PbO \cdot 9H_2O$ übergeht.

Chromihydroxyd.

In völlig reinem Zustande wird das Chromihydroxyd — $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$ — nur erhalten durch Fällen einer alkalifreien Chromisalzlösung in der Siedehitze mit Ammoniak. Enthält die Lösung Alkalisalz oder fällt man mit Alkalihydroxyd, so nimmt das Hydroxyd Alkali auf, das durch Auswaschen nicht entfernbar ist*). Bei Fällung des Hydroxyds in der Kälte mit Ammoniak geht dieses sowie Ammoniumsalze in den Niederschlag ein

*) Auch andere Stoffe werden vom Chromihydroxyd aus der Lösung adsorbiert (z. B. SO_4''), wie besondere Versuche von Patten [315]) zeigen, deren Ergebnisse aber wenig übersichtlich sind.

(Siewert[121])). Aus Ammoniak und Chromisalzen bilden sich — besonders bei Gegenwart von viel Ammoniumsalzen — Chromiammine, was daran kenntlich wird, daß ein Teil des Chromihydroxyds mit roter Farbe in Lösung geht[61, 74, 121]); s. Chromiammine. Chromihydroxyd wird aus seinen Salzen auch durch $Al(OH)_3$, $ZnCO_3$, ZnS und Zn gefällt; diese langsam wirkenden Fällungsmittel sollen einen Niederschlag von besonders schönem Farbton liefern (Casthelaz und Leune[154])); auch Mono-, Di- und Trimethylamin sowie Tetramethylammoniumhydroxyd fällen Chromihydroxyd[432]). Aus den alkalischen Hydroxydlösungen fällt es durch Schwefelwasserstoff[196]). Vom Bichromat ausgehend kann man nach Baubigny[222]) gleichfalls alkalifreies Chromihydroxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung erhalten.

Berzelius[73]) schlug vor, ein Monochromat mit Kaliumsulfid (K_2S_5) zu kochen, solange noch Chromihydroxyd niederfällt, und Frick[14]) verwandte zur Hydroxyddarstellung einfach die beim Aufschließen des Chromminerals erhaltenen rohen, stark alkalischen Chromatlaugen, die er mit Schwefel bis zur vollständigen Ausfällung alles Hydroxyds kochte, worauf er dies Rohprodukt in Säuren löste und nochmals mit Alkali fällte. Es ist sicher, daß die zwei letztgenannten Verfahren, die auch wohl nur für technische Zwecke gedacht waren, stark alkalihaltige Produkte liefern.

Bei Elektrolyse von Alkalichromatlösungen erhält man an der Kathode Chromihydroxyd; besonders zweckmäßig soll nach Street[397]) die Anwendung von Quecksilberkathoden sein, an denen Bildung von Amalgam stattfindet, das auf das Chromat kräftig reduzierend wirkt.

Diese Darstellungsverfahren führen nun nicht zu genau übereinstimmenden Produkten mit scharf bestimmten, dauernd unveränderlichen Eigenschaften; vielmehr sind diese in ziemlich weiten Grenzen sowohl von der Herstellungsweise wie von anderen äußeren Bedingungen abhängig: Chromihydroxyd ist ein Kolloid, wie auch die Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Silicium usw.

Wie viele dieser Stoffe zeigt nun das Chromihydroxyd in bemerkenswertem Grade die Erscheinungen des „Alterns", das sich in zeitlichen Veränderungen zu erkennen gibt, die sämtliche Eigenschaften betreffen. Nicht nur die Struktur (und wahrscheinlich der Wassergehalt), sondern auch Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit ändern sich beim Aufbewahren von Chromihydroxyd, und zwar die letzte in dem Sinne, daß die Substanz indifferenter erscheint.

Die Geschwindigkeit des Alterns ist von vielen äußeren Umständen abhängig; sie nimmt mit der Temperatur stark zu, ist relativ gering beim Aufbewahren des Hydroxyds unter Wasser, sehr hoch dagegen in den (kolloidalen, s. S. 118) alkalischen Chromihydroxydlösungen. Experimentell hat Recoura[301]) das Altern des in Alkalien gelösten Chromihydroxyds verfolgt, indem er dieses in bestimmten Zeiträumen (x) durch Säure ausfällte und die molare Lösungswärme in Salzsäure (q) ermittelte:

x =	0	10 Min.	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	24 St.	7	30	60 Tage
q =	20,7	7,9	5,8	3,9	2,85	2,4	1,75	1,2	0,75	0,5 Cal.

Mit der Abnahme der Lösungswärme geht eine Veränderung der Löslichkeit des Hydroxyds in Säuren einher.

Ob das „Altern" lediglich eine Oberflächenänderung darstellt, ob es

— wie auch Recoura annimmt — durch Entwässerung bedingt ist, oder ob beide Vorgänge, vielleicht noch in Verbindung mit anderen, nebeneinander verlaufen, ist nicht bekannt. Nur so viel kann als sicher gelten, daß es sich um einen kontinuierlichen Übergang aus einer energiereicheren (labilen) in eine energieärmere (stabile) Form handelt.

Berücksichtigt man alle diese Umstände, sowie die — bereits von Berzelius vermutete — mögliche Existenz mehrerer chemisch verschiedener Chromihydroxydmodifikationen*), so darf man sich nicht darüber wundern, daß sich in älterer Zeit, wo derartige Erscheinungen noch nicht erforscht waren, zahlreiche Widersprüche über die Eigenschaften des Chromihydroxyds in der Literatur finden. Aus all diesem folgt, daß Angaben über Eigenschaften des Chromihydroxyds nur dann Wert haben, wenn Darstellungsweise, Behandlung und Alter mitgeteilt sind.

Das aus verdünnter violetter Chromisalzlösung gefällte reine Hydroxyd ist ein hellgraublauer, voluminöser, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag**). Das Löslichkeitsprodukt $L = [Cr^{\cdots}] \cdot [OH']^3$ hat Bjerrum[1153]) aus Versuchen über die stufenweise Hydrolyse des Chromichlorids (s. S. 99) berechnen können; er fand bei 0^0 $L = 4{,}2 \cdot 10^{-32}$; bei 17^0 $L = 54 \cdot 10^{-32}$. $Cr(OH)_3$ löst sich in Säuren***) und Alkalihydroxyden — nicht jedoch in Ammoniak — leicht auf. Besonders die Löslichkeit in Alkalien wird beim „Altern" stark vermindert (s. S. 113). Das bei höherer Temperatur (220^0 im Wasserstoffstrom) bis auf etwa 1 Mol Wasser entwässerte Hydroxyd ist in kochender Salzsäure nicht mehr löslich.

Die Dichte von $Cr(OH)_3$ ist 2,9 (Wöhler und Becker[1158])).

Der Wassergehalt des Chromihydroxyds unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist früher vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen[31, 51, 61, 74, 83, 104, 121, 268]), und in der Tat war ja auch die Frage, welche Hydrate bei verschiedenen Temperaturen entständen, solange berechtigt, wie man das Hydroxyd noch nicht als „Kolloid" betrachtete. Diese neuere, von van Bemmelen[249]) eingeführte Betrachtungsweise erklärt nun die vielen Widersprüche der älteren Angaben, indem sie lehrt, daß das Chromihydroxyd als Kolloid gar keine bestimmten Hydrate bildet, sondern je nach den äußeren Bedingungen einen — nach oben allerdings begrenzten — kontinuierlich wechselnden Wassergehalt besitzt. Über die Gleichgewichte zwischen Chromihydroxyd und Wasser macht van Bemmelen[249]) die folgenden Angaben:

Ein (nach Siewert dargestelltes) hellblaues Hydroxyd enthielt zuerst

für 1 Mol Cr_2O_3 etwa	11	Mole H_2O
sodann an der Luft bei 15^0	7,8 bis 8	„ „
in dampfgesättigter Atmosphäre nach 14 Tagen	13,2	„ „
in trockener Atmosphäre	7	„ „ ;

beim Erwärmen an der Luft

*) Vgl. S. 117.

**) Nach van Bemmelen[249]) befindet sich dies Hydroxyd in dem am wenigsten „kondensierten" Zustande.

***) Nach Jowitschitsch[1317]) soll $Cr(OH)_3$ auch CO_2 aus der Luft absorbieren; vgl. S. 176.

bei	45°	nach einigen	Stunden	5,9	Mole H_2O
„	100°	„ 3	„	5,2	„ „
„	100°	„ 4	„	4,8	„ „
„	105°	„ 2	„	4,2	„ „
„	150°	„ 2	„	3,2	„ „
„	200°	„ 5	„	2,3	„ „

Siewert[121]) fand nach 6 Tagen (in Wasserstoff) bei 220° noch einen Wassergehalt von 1,1 Mol, etwa 10,5 Proz. Es nimmt also bei steigender Temperatur der Wassergehalt stetig ab.

Auch bei recht hoher Temperatur werden von Chromihydroxyd noch erhebliche Wassermengen festgehalten, wie folgende Angaben von Mixter[1344]) zeigen:

Erhitzungsdauer	Temperatur	Verbleibender Wassergehalt
24 Std.	320° im Vakuum	8,0 Proz.
3 „	420° im Wasserstoffstrom	5,9 „
24 „	420° „ „	3,4 „
72 „	420° „ „	1,3 „

Welch' bedeutenden Einfluß die Wasserdampftension der das Chromihydroxyd umgebenden Atmosphäre auf seinen Wassergehalt ausübt, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, in der x die Anzahl der Mole Wasser für 1 Mol Cr_2O_3 (nach Erreichung des Gleichgewichtes) bei t° angibt:

t°	x in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre	x an der Luft	x in trockener Atmosphäre
15°	13,2 nach 14 Tagen	7,8—8 nach 2 Tagen	7,05 nach mehreren Tagen
45°	—	5,9	—
65°	7,9 nach 3 Stunden	5,8 nach 3 Stunden	4,9 nach 13 Stunden
100°	6,2 nach 3 Stunden	4,8 nach 4 Stunden	4,6 nach 3 Stunden 4,2 nach 3 weiteren Stunden 4,0 nach 3 weiteren Stunden 3,8 nach 4 weiteren Stunden

Es stellt sich also zwischen dem Kolloid und dem Wasserdampf ein Gleichgewichtszustand her, der wenigstens zwischen 15° und 100° durch Abgabe wie durch Aufnahme von Wasser aus der Atmosphäre zu erreichen ist. Dies lassen die Zahlen der folgenden Tabelle (S. 116) erkennen, die so gewonnen wurden, daß ein Chromihydroxyd von bestimmtem Wassergehalt (Spalte 1) einmal in dampfgesättigter, einmal in trockener Atmosphäre aufbewahrt und die Endzusammensetzung (Spalte 3) bestimmt wurde.

Je höher also die Erhitzungstemperatur liegt, um so weniger erreicht das Kolloid in feuchter Atmosphäre den ihm sonst unter gleichen Umständen zukommenden Wassergehalt; es „altert" durch das Erhitzen, indem seine Aufnahmefähigkeit für Wasser und seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien stark sinkt.

Anfangsgehalt an Wasser. Mole H_2O für 1 Cr_2O_3	Wassergehalt nach Aufbewahrung in dampfgesättigter Atmosphäre. Mole H_2O für 1 Cr_2O_3	Wassergehalt nach Aufbewahrung in trockener Atmosphäre. Mole H_2O für 1 Cr_2O_3
11,1	12 bis 13 nach 24 Tagen	7,0
4,8 nach Erhitzen auf 100°	etwa 13 „ 14 „	5,1 (sehr hygroskopisch)
3,2 „ „ „ 150°	etwa 11 „ 14 „	3,7 „ „
2,3 „ „ „ 200°	8 „ 14 „	2,5 nach 1 Monat
0,0 nach dem Glühen	2,5 „ 19 „	0,0
0,0 nach starkem Glühen	1,3 „ 14 „	0,0

Jedenfalls ergibt sich aus den angeführten Zahlen, daß das Chromihydroxyd zwischen 15° und 280° keine bestimmten Hydrate bildet, daß sein Wassergehalt vielmehr von Temperatur, Dampfdruck der Atmosphäre und Vorbehandlung wesentlich abhängt.

Beim starken Erhitzen des Chromihydroxyds in Kohlendioxyd oder Luft zeigt es, auch nachdem es vorher in indifferenter Atmosphäre z. T. entwässert war, eine Feuererscheinung (Verglimmen); dieser Vorgang ist mehrfach als eine die Entwässerung des Hydroxyds begleitende Erscheinung betrachtet worden, viel häufiger jedoch als eine nach der Entwässerung im Oxyd verlaufende Umwandlung. Er soll deswegen ausführlicher beim Oxyd (S. 121) besprochen werden.

Beim Erhitzen über 200° an der Luft nimmt $Cr(OH)_3$ Sauerstoff auf und geht in ein schwarzes Pulver (wechselnder Zusammensetzung*)) über, das nicht mehr verglimmt. Wasserfreies Oxyd nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf**) [121, 1344]).

Die folgenden thermochemischen Werte des Chromihydroxyds mögen hier erwähnt werden:

$Cr(OH)_3$ [aus violetten Lösungen frisch gefällt] $+ 3HCl \rightarrow$
$CrCl_3$ (gelöst) $+ 3H_2O + 20700$ cal***) nach Recoura [233]),
20600 „ nach Petersen [259]);

$Cr(OH)_3$ [aus Cr_2OCl_4-lösung frisch gefällt] $+ 2HCl \rightarrow$
$\frac{1}{2}Cr_2OCl_4 + 2{,}5\,H_2O + 14100$ cal nach Recoura [233]);

$2Cr(OH)_3$ [aus dem Alaun durch Bariumhydroxyd gefällt]
$+ 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$ (gelöst) $+ 6H_2O + 3 \times 16440$ cal nach Thomsen, Thermochem. Unters., vgl. dazu Berthelot Compt. rend. 96, S. 536;
$Cr(OH)_3 + 3HF \rightarrow CrF_3$ (gelöst) $+ 3H_2O + 25165$ cal (Petersen [250])).

Über die Neutralisationswärmen der aus alkalischen Lösungen gefällten Hydroxyde siehe Recouras [301]) Angaben S. 113.

Ein Chromihydroxyd — $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ —, das von den soeben geschilderten Produkten völlig abweicht, erhielt Férée [414]) bei der Elektrolyse neutraler Chloridlösungen mit Platinkathode. Es scheidet sich als schwarzbraunes Pulver im Elektrolyten ab, ist in Säuren unlöslich, wird aber von Salpetersäure leicht angegriffen. Beim Erhitzen im Vakuum oder an der Luft geht es unter Erglühen in grünes Oxyd über. Vgl. Chromo-Chromioxyd S. 127.

*) Näheres s. unter Chromichromat, Chromdioxyd, S. 396.

**) Über das Verhalten der Gemische von $Cr(OH)_3$ mit anderen Hydroxyden beim Erhitzen in Sauerstoff unter Druck s. unter „Chromate".

***) Dieselbe Wärmetönung zeigt das aus normalen grünen Chloridlösungen gefällte Hydroxyd nach Recoura.

Die Modifikationen des Chromihydroxydes. Die Existenz von violetten und grünen Lösungen der Chromisalze gab Veranlassung zur Annahme zweier verschiedener Chromihydroxyde, die den verschiedenen Salzmodifikationen zugrunde liegen sollten. Sicher ist nach dem Obigen, daß Chromihydroxyd nach Alter und äußeren Bedingungen sehr verschiedene Eigenschaften haben kann, doch reicht diese kontinuierliche Veränderlichkeit von Struktur und Reaktionsfähigkeit nicht aus zur Annahme verschiedener chemischer Individuen. Wenn demnach Loewel[61]) lediglich nach Farbe und Löslichkeit 4 „Modifikationen" des Chromihydroxydes unterscheidet, die nach Lefort[83]) verschiedenen Hydraten entsprechen, so kann diese Anschauungsweise nicht mehr als stichhaltig betrachtet werden. Anders ist es mit einer Beobachtung von Berzelius[73]), nach der das aus violetten Salzlösungen gefällte Hydroxyd mit Säuren wieder violette, das Hydroxyd aus grünen Lösungen dagegen wieder grüne Lösungen gibt*). Da grüne und violette Chromisalzlösungen tatsächlich chemisch verschiedene Stoffe enthalten, so wäre Berzelius' Beobachtung gut aus der Existenz verschiedener Chromihydroxydmodifikationen erklärbar. So betrachtete denn auch Frémy[74]) das aus kalten violetten Lösungen gefällte violettblaue „Metachromihydroxyd" gegenüber der gewöhnlichen Form aus grünen Lösungen als isomere Modifikation — nicht als anderes Hydrat — und gab an, daß jenes durch kochendes Wasser, Trocknen an der Luft, Stehen unter Wasser und Salzlösungen in dieses übergehe. Nun bewirken diese Agentien ein Altern des Hydroxydes, und da Frémy als Unterschiede der „Isomeren" nur anführte, daß Metachromihydroxyd in Essigsäure, schwachem Alkali und Ammoniak löslich wäre, die gewöhnliche Form dagegen nicht, so unterliegt seine Ansicht den geäußerten Bedenken. Diese werden auch nicht beseitigt durch die thermochemischen Versuche von Recoura[233]), der die Lösungswärme der durch Natriumhydroxyd aus verschiedenen Chromisalzlösungen gefällten Chromihydroxyde (sofort nach der Fällung) bestimmte. Verwendet wurde 1. Hydroxyd A aus normalen (violetten oder grünen) Chloridlösungen**) [löslich in 9 Molen NaOH]; 2. Hydroxyd B [löslich in 3 Molen NaOH] aus Lösungen von Cr_2OCl_4 (bereitet durch Oxydation von $CrCl_2$ mit Sauerstoff). Es ergab nun die Auflösung von

$Cr(OH)_3$	(A)	in	2	Mol	HCl	die	Wärmetönung	12500 cal
„	„	„	3	„	„	„	„	20700 „
„	(B)	„	2	„	„	„	„	14100 „
„	„	„	3	„	„	„	„	14200 „.

Während A immer violette Lösungen lieferte, gab B grüne Lösungen und trat — zunächst wenigstens — nur mit 2 Molen HCl in Reaktion, da das dritte Mol keine Wärmetönung mehr erkennen ließ. Diese Unterschiede der Hydroxyde A und B (Farbe der Lösungen, Sättigungskapazität, Wärmetönung, Löslichkeit in Alkalien) führten auch Recoura zur Annahme verschiedener Modifikationen, wogegen jedoch noch einzuwenden bleibt, daß auch die nach verschiedenen Zeiten aus alkalischen Lösungen gefällten (gealterten) Hydroxyde ähnliche Unterschiede zeigen, wie die „Modifikationen" A

*) Nach Recoura[233]) und Olie[494]) liefern $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ und $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ mit Alkalien identische „violette" Hydroxyde (s. Anm. * S. 90); es gibt aber offenbar — wie die unten beschriebenen Versuche Recouras zeigen — auch andere grüne Lösungen, deren Hydroxyd wieder grüne Lösungen liefert. Hierauf beziehen sich wohl Berzelius' Angaben.

) Siehe die Anmerkung * auf S. 116.

und B. — Demnach ist es noch nicht sicher, ob tatsächlich verschiedene Modifikationen des Chromihydroxydes vorhanden sind.

Die alkalischen Chromihydroxydlösungen. Während frisches Chromihydroxyd sich auch in verdünnten Alkalien leicht löst, wird mit zunehmendem Alter die Löslichkeit immer geringer*). Dem entspricht es, daß sich aus den alkalischen Lösungen nach längerer Zeit wieder Hydroxyd abscheidet, und zwar um so später, je größer der Alkaliüberschuß ist. Beim Erwärmen der Lösungen wird die Abscheidung beschleunigt; je konzentrierter die Lauge ist, um so höher liegt die Abscheidungstemperatur; bei gleicher Konzentration liegt sie höher für Kalilauge als für Natronlauge. Dieser Unterschied zwischen den beiden Alkalien zeigt sich bereits beim Auflösen des Chromihydroxydes, indem KOH mehr $Cr(OH)_3$ löst als NaOH; dagegen ist bei beiden Alkalien die schließlich gelöste Menge des Chromihydroxydes von der Verdünnung unabhängig (Fischer und Herz[415, 432]).

Man würde — zumal wegen der Existenz der Chromite und nach Analogie von Cr mit Al — geneigt sein, in den alkalischen Lösungen feste chemische Verbindungen — Alkalichromite — anzunehmen, doch trifft diese Auffassung nach Fischer und Herz[432]) nicht völlig zu, weil es sich in der Hauptsache um kolloidale Lösungen von Chromihydroxyd (Peptisation von $Cr(OH)_3$ durch Alkalihydroxyd) handelt. Hierfür spricht in erster Linie die spontane Ausfällung des Hydroxydes (Aussalzung), sodann die Tatsache, daß das Chrom aus diesen Lösungen durch Pergament weder in Wasser noch in Natriumhydroxyd hineindiffundiert**), und schließlich die Unveränderlichkeit des elektrischen Leitvermögens beim Ausfällen des Chromihydroxydes durch Erhitzen. Auch wäre die Beobachtung, daß das Chromihydroxyd in der alkalischen Lösung „altert", nicht verständlich, wenn es gar nicht mehr als solches, sondern als Alkalichromit in der Lösung anzunehmen wäre.

Kremanns Beobachtung[446]), daß in diesen Lösungen das Chrom nach der Anode wandert, beweist nach Fischer[462]) nicht die Existenz von Chromiten, weil ja auch Kolloide im elektrischen Strome wandern. Immerhin ist aber sicherlich neben dem Kolloid $Cr(OH)_3$ ein Teil des gelösten Hydroxydes als Chromit vorhanden. Alkalische Chromihydroxydlösungen werden durch Luftsauerstoff langsam zu Chromat oxydiert[1370]); über ihre Oxydation in Gegenwart von Mangansalzen durch Sauerstoff vgl. [431]).

Näheres über kolloidales Chromihydroxyd vgl. in dem Abschnitt „Kolloidchemie des Chroms".

Guignets Grün. Ein durch seine prächtige Färbung ausgezeichnetes Chromihydroxyd, das deswegen besonders als Farbe für Malerei, Zeug- und Tapetendruck geeignet ist, erhält man nach Guignet[105]) beim Zusammenschmelzen von 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ oder $Na_2Cr_2O_7$ mit 3 Teilen Borsäure, Zersetzen der Schmelze mit Wasser und völliges Auswaschen des entstandenen Hydrates $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$. Bei Benutzung von Ammoniumbichromat erhält man nach Wöhler und Becker[539]) ein boratfreies Hydroxyd $Cr_4O_3(OH)_6$. Statt Bichromat kann man auch CrO_3 oder $Cr(OH)_3 \cdot aq.$ verwenden. (S. auch S. 204 Chromiborat.) Einfacher wird das Präparat nach Wöhler und Becker[539])

*) Mit Ammoniak gefälltes und ausgewaschenes Chromihydroxyd löst sich nach Wood und Black[1370]) in Natriumhydroxyd nur wenig.

**) Sulfathaltige Lösungen verhalten sich anders (Kremann[446])); bei ihnen diffundiert das Chrom wegen der Bildung von Chromschwefelsäuren (Fischer[462])).

durch Erhitzen von gefälltem Chromihydroxyd im Autoklaven auf 180° bis 250° erhalten. „Guignets Grün" ist an der Luft völlig unveränderlich, seine Dichte ist 2,90; von Alkalien, Salpetersäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Sein Wasserdampfdruck ist bei Zimmertemperatur wesentlich höher als der des gewöhnlichen Chromihydroxydes, dem gegenüber es aber oberhalb 150° etwa die stabilere Form ist und zu dem es nach Wöhler und Becker[539, 1188]) im Verhältnis der Hydratisomerie steht.

Technische Verwendung findet das Chromihydroxyd in der Färberei als Beize und in Form von Guignets Grün als ungiftige, vollkommen lichtechte Druckfarbe für Stoffe und Tapeten. Über farb- und maltechnische Eigenschaften von Guignets Grün berichten Eibner und Hue[1180]).

Chromioxyd Cr_2O_3

kommt natürlich im Chromeisenstein vor, aus dem es jedoch erst auf Umwegen isoliert werden kann. Es bildet sich beim starken Erhitzen der Oxyde und Hydroxyde aller Oxydationsstufen des Chroms und in der gleichen Weise aus den Chromisalzen flüchtiger Säuren und den Chromaten flüchtiger Basen. Neben normalen Chromaten entsteht es beim Glühen von Polychromaten an der Luft oder in reduzierender Atmosphäre.

Zur Darstellung des wasserfreien Chromioxydes sind zahlreiche Verfahren angegeben, die z. T. amorphes, z. T. kristallinisches und kristallisiertes Oxyd liefern. Für den relativen Wert dieser Verfahren dürfte ihre Ökonomie, d. h. die bei gleichen Kosten erzielte Ausbeute der wesentlichste Faktor sein, solange es lediglich auf die Herstellung des Stoffes Chromioxyd ankommt. Anders gestaltet sich die Beurteilung, wenn es sich um die Bereitung von Chromfarben handelt; denn die verschiedenen Verfahren liefern nicht nur verschieden nuancierte, sondern auch in ihrer Verwendbarkeit für Malzwecke (Deckkraft) verschiedenwertige Präparate; die Auswahl der Darstellungsmethode muß sich in diesem Falle nach den gewünschten Eigenschaften der Farbe richten.

Amorphes Chromioxyd erhält man:

1. Durch Glühen von Chromihydroxyd, Chromtrioxyd, Ammoniumchromat[11]), Ammoniumbichromat[15]) oder Quecksilberchromat[1, 7, 10]), am besten unter Luftausschluß, weil sonst leicht etwas CrO_2 entsteht.

2. Beim Glühen von K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ mit Schwefel und Auslaugen des Produktes[8]); es wird auf 5 Teile $K_2Cr_2O_7$ 1 Teil Schwefel verwendet, wobei etwa 2,5 Teile Cr_2O_3 erhalten werden[148]).

3. Durch Glühen von $K_2Cr_2O_7$ mit gleichviel NH_4Cl und etwas Natriumcarbonat*) im geschlossenen Tiegel und Auslaugen der Alkalisalze[12]) oder aus $K_2Cr_2O_7$ (5 Teile) und Stärke (1 Teil) oder Kohle in analoger Weise[64]).

4. durch Abbrennen eines Gemenges von 240 Teilen $K_2Cr_2O_7$, 48 Teilen Schießpulver und 5 Teilen Ammoniumchlorid und Auslaugen des Rückstandes[42]).

5. durch Entzündung einer Lösung von 250 g $Na_2Cr_2O_7$ in 50 g Glycerin, wobei sehr fein verteiltes graugrünes Oxyd entsteht, das durch Glühen schön grün wird[291]).

Kristallinisch wird das amorphe Oxyd durch starkes Erhitzen im Sauerstoffstrom[158]) oder mit $CaCO_3$ oder B_2O_3[75]), durch Schmelzen und

*) Dieses kann auch fehlen[133]).

Erstarren[101, 302]), durch Auflösung in Glas bei sehr hoher Temperatur und Auskristallisieren beim Erkalten[182]).

Im kristallisierten Zustand wird Chromioxyd erhalten:

1. Durch Zersetzung von Chromichlorid bei hoher Temperatur[23]) oder durch Schmelzen von trockenem Kaliumchlorochromat[144]).

2. Aus K_2CrO_4 beim Glühen im Chlorstrom[52]) oder in trockenem oder feuchtem Chlorwasserstoffstrom*)[147]) und Auslaugen der Alkalisalze.

3. Aus $K_2Cr_2O_7$ durch sehr langes starkes Glühen ohne Zusatz[86]) oder bei Rotglut in Gegenwart von Kochsalz[106, 146]) und darauf folgendes Auslaugen der löslichen Salze (Chromat, Chlorid)**).

Auch als Hüttenprodukt wurde kristallisiertes Chromioxyd beobachtet[84, 107]).

Das kristallisierte Chromioxyd ist entweder metallisch schwarz mit grünem Pulver oder es bildet Flitter mit dem Glanz der Goldkäferflügeldecken. Es kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch, isomorph mit Al_2O_3 und F_2O_3, selten einfach, meist in Zwillingen, die eingehend von Strüver[251]) untersucht sind; Axenverhältnis $a:c = 1:1{,}3682$[24, 84, 107]). Es besitzt etwa die Härte des Korund und ritzt Quarz und Topas.

Seine Dichte ist nach Wöhler[23]) 5,21, nach Schiff[106]) 6,2, nach Schröder[114]) 5,01. Den Ausdehnungskoeffizienten von Cr_2O_3 in Emaillen haben Mayer und Havas[1189]) bestimmt.

Die spezifische Wärme ist 0,196 nach Neumann, 0,1796 nach Regnault, 0,177 nach Kopp[138]); Russell[1226]) fand die folgenden Werte der mittleren spezifischen Wärme:

von	-191^0	bis $-80{,}3^0$	: 0,0711
„	$-76{,}5^0$	„ 0^0	: 0,1474
„	$+2{,}4^0$	„ $+49{,}3^0$	: 0,1805.

Cr_2O_3 kann im Knallgasgebläse und im elektrischen Lichtbogen-Ofen (bei 30 Amp. und 55 Volt) geschmolzen werden (Moissan[277])). Den Schmelzpunkt bestimmte Ruff[1270]) im Kohlewiderstandsofen mit dem optischen Pyrometer von Wanner im Vakuum zu 2000^0, in Stickstoff von Atmosphärendruck zu 2060 bis 2080^0. Kanolt[1318]) fand den Schmelzpunkt 1990 ± 10^0 in einem luftleeren Graphitwiderstandsofen mit Hilfe des optischen Pyrometers von Morse (Holborn-Kurlbaum-Typus). Bei sehr hoher Temperatur ist Cr_2O_3 etwas flüchtig (Moissan[277]); Tiede und Birnbräuer[1307])).

Das Chromioxyd ist magnetisch (Faraday[69]), Nilson und Pettersson[199])). Die magnetische Massensuszeptibilität (bestimmt an Pulver) ist $10^6 \varkappa = +23{,}7$[349a]); neuerdings fanden Wedekind und Horst[1343]) $10^6 \varkappa = +25{,}97$.

Den magneto-optischen Kerreffekt am Chromioxyd hat Loria[1227]) untersucht; Messungen des photoelektrischen Effektes im ultravioletten Licht sind von Dima[1271]) ausgeführt worden.

Das amorphe Chromioxyd ist lebhaft grün; seine Farbe hängt je-

---

*) Das durch feuchtes HCl erhaltene Oxyd ist talkähnlich, von der Härte des Graphits.

**) Nach Ditte[435]) ist die Kristallisation bei NaCl-zusatz nicht dadurch bedingt, daß das primär aus CrO_3 gebildete Cr_2O_3 sich in NaCl löst und daraus kristallisiert, sondern es entsteht zuerst CrO_2Cl_2 oder Verbindungen desselben mit NaCl, und bei der Zersetzung von CrO_2Cl_2 bildet sich (nach 1.) kristallisiertes Oxyd. KCl wirkt nicht oder nur in geringem Maße wie NaCl, da es schwer zersetzliches CrO_3KCl bildet.

doch sehr von der Art der Darstellung ab (Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chemie, II, S. 1064); eine schwarze Modifikation hat E. A. Werner[510]) beschrieben.

Im chemischen Verhalten zeigt das Chromioxyd, ähnlich wie viele andere Oxyde, ziemlich erhebliche Unterschiede, je nachdem es bei niedriger oder hoher Temperatur dargestellt ist. Dies hat Berzelius[73]) und andere Chemiker zur Annahme zweier Modifikationen des Chromioxydes geführt.

Eine Stütze schien diese Anschauung zu erhalten durch die bereits früher erwähnte „Glüherscheinung" des Chromihydroxydes. Wenn dieses allmählich — aber nicht allzu langsam — ziemlich stark erhitzt wird, so tritt plötzlich eine Umwandlungsreaktion mit so starker Wärmeentwicklung ein, daß Erglühen oder „Verglimmen" der Masse zu beobachten ist. Hierbei handelt es sich nicht etwa um eine Oxydation durch Luft, denn das Verglimmen tritt auch in indifferenten Gasen auf und verläuft ohne Gewichtszunahme.

Siewert[121]) behauptete, daß das Glimmen nur eine Begleiterscheinung der Entwässerung des Hydroxydes wäre und sich bei wasserfreiem Oxyd nicht zeige. Berzelius[73]) dagegen, der das Verglimmen zuerst beobachtet hatte, gab an, daß auch ein bei 500° durch Entwässerung von Chromihydroxyd hergestelltes Chromioxyd bei stärkerem Erhitzen erglühe, und er betrachtete diesen Vorgang als Kennzeichen des Überganges der einen Modifikation in die andere. Moissan[203, 220]) bestätigte Berzelius' Angaben und ebenso Le Chatelier[237]), der die Verglimmungstemperatur zu etwa 900° angab. Diese Zahl ist aber sicher viel zu hoch; denn Wöhler und Wehrung[1268]) beobachteten das Verglimmen bereits bei 540°, Endell und Rieke[1316]) bei 500°, und nach Rothaug[1267]) findet es, je nach der mehr oder weniger großen Feinkörnigkeit, zwischen 420 und 680° statt.

Diese Veränderlichkeit der Temperatur des Verglimmens läßt schon darauf schließen, daß es sich bei dieser Reaktion nicht um die Umwandlung einer bestimmten Modifikation in eine andere handelt. Vielmehr schließt man sich jetzt der experimentell gut begründeten Auffassung von Wöhler und Wehrung[1268]) an, daß die oft bis zum Glühen gesteigerte Wärmeentwicklung durch eine plötzlich stattfindende Verringerung der sehr stark entwickelten Oberfläche des durch Fällung und Entwässerung hergestellten Chromioxydes hervorgerufen werde, denn alle Bedingungen, die dessen Oberflächenbildung vermehren, verstärken auch das Verglimmen. Andererseits tritt es aber nicht ein, wenn man das Oxyd längere Zeit bis dicht unterhalb der „Auslösungstemperatur" erhitzt, wobei dann die sonst plötzlich erfolgende Reaktion allmählich stattfinden kann. Es handelt sich also um eine mit starker Energieabgabe verbundene Kornvergröberung, die in Wirkung und Wesen den Alterungserscheinungen (vgl. S. 113) gleichkommt. Die Größe der Energieabgabe ergibt sich aus dem Unterschied der Bildungswärmen von amorphem, nicht verglimmten (instabilem) und amorphem, verglimmten (stabilem) Chromioxyd, die Mixter[545c, 1344]) durch Verbrennung des Metalls sowie der verschiedenen Oxyde mit Natriumperoxyd bestimmt hat. Er fand:

$$Cr + 3Na_2O_2 \rightarrow Na_2CrO_4 + 2Na_2O + 158800 \text{ cal},$$

$$Cr_2O_3 \text{ krist.} + 3Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + Na_2O + 108000 \text{ cal},$$

$$Cr_2O_3 \text{ geglüht, amorph, stabil} + 3Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + Na_2O + 109400 \text{ cal},$$

$$Cr_2O_3 \text{ ungeglüht, amorph, instabil} + 3Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + Na_2O + 131500 \text{ cal}.$$

Unter Berücksichtigung der Wärmetönung

$$Na_2O_2 \rightarrow Na_2O + O - 19100 \text{ cal}$$

berechnet sich dann:

$$2\,Cr + 3\,O \rightarrow Cr_2O_3 \text{ krist.} \quad + 267000 \text{ cal},$$
$$2\,Cr + 3\,O \rightarrow Cr_2O_3 \text{ amorph, stabil} \quad + 266000 \text{ cal},$$
$$2\,Cr + 3\,O \rightarrow Cr_2O_3 \text{ amorph, instabil} \quad + 243000 \text{ cal},$$

und für den Übergang des (nicht verglimmten) instabilen in das (verglimmte) stabile amorphe Chromioxyd ergibt sich eine Wärmeentwicklung von 23000 cal. Wöhler und Wehrung[1268]) haben beim Verglimmen von 1 g Chromioxyd einen Temperaturanstieg von 50 bis 100° beobachtet.

Wie oben (S. 115) bereits erwähnt, werden beim Erhitzen von Chromihydroxyd kleine Mengen Wasser sehr hartnäckig zurückgehalten, und es scheint nach neueren Untersuchungen, als ob sie erst bei der vom Verglimmen begleiteten Kornvergrößerung entlassen werden; hierauf deutet auch Mixters Beobachtung, daß völlig entwässertes Chromioxyd nicht mehr verglimmt. Trotzdem ist man wohl berechtigt, im Gegensatz zu Siewerts Auffassung (s. oben) das Verglimmen als eine Eigenschaft des Chromioxyds zu betrachten.

Wöhler und Wehrung sowohl wie Endell und Rieke konnten übrigens an zahlreichen anderen Oxyden gleichfalls die Erscheinung des Verglimmens nachweisen, und auch dies spricht dafür, daß die Annahme besonderer Modifikationen des Chromioxyds nicht erforderlich ist.

Das nicht geglühte Chromioxyd löst sich nach Berzelius und Moissan[200]) bei mäßiger Wärme in Säuren; nach Le Chatelier[237]) trifft dies zu, solange es nicht oberhalb 900° erhitzt war. Siewert[121]) und Weise[434]) dagegen behaupten, daß jedes wirklich wasserfreie Oxyd nicht mehr säurelöslich sei. Man darf wohl annehmen, daß der soeben geschilderte Vorgang der Oberflächenverkleinerung die Reaktionsfähigkeit gegen Säuren stark vermindert. Ein gleiches gilt auch für das Verhalten gegen Sauerstoff, der nach Berzelius und Moissan[200]) bei 440° von nicht geglühtem Oxyd unter Bildung von grauschwarzem Chromichromat $(CrO_2)_x$ aufgenommen wird, während nach neueren Untersuchungen[507, 541]) die wasserfreie Substanz bis 1200° nicht mit Sauerstoff reagiert. Mit Schwefelwasserstoff liefert Cr_2O_3 (ungeglüht) bei 440° Cr_2S_3[200]). In trockenem Chlor und im Dampf von S_2Cl_2 verwandelt es sich bei derselben Temperatur zum Teil in $CrCl_3$, in mäßig feuchtem Chlor gibt es viel, in sehr feuchtem Chlor nur wenig Chromylchlorid[122, 260]).

Geglühtes Chromioxyd reagiert bei 440° weder mit Sauerstoff noch mit Schwefelwasserstoff oder Chlor[200]), erst bei Rotglut liefert es mit diesem neben $CrCl_3$ auch CrO_2Cl_2[122]), auch mit S_2Cl_2 entsteht $CrCl_3$; es löst sich auch nicht in Säuren, ausgenommen bei längerem Kochen mit H_2SO_4*). Dagegen löst sich geglühtes Chromioxyd in einer siedenden Permanganatlösung[160]) sowie in einem Gemisch von Salpetersäure mit Bleidioxyd, Mangandioxyd oder Kaliumchlorat[155]) zu Chromsäure, und — wenn es nur bis zum Verglimmen erhitzt war — auch in Schwefelsäure und Flußsäure, sobald eine Spur CrO_3 zugegen ist[434]).

Chromioxyd wird durch Kohle erst bei heftiger Weißglut, durch Kalium und Natrium bereits bei niederer Temperatur reduziert (Berzelius[73])); durch Magnesium erfolgt Reduktion unter Feuererscheinung (Parkinson[151]), Gat-

*) Jovitschitsch[554]) gibt an, daß geglühtes Cr_2O_3 sich in konzentrierter Salpetersäure löst.

termann[261]); über die Reduktion mit Aluminium und im elektrischen Ofen sowie über das Verhalten gegen Wasserstoff vgl. oben S. 24ff. Kohlenoxyd und Schwefeldampf reduzieren Chromioxyd auch bei sehr hoher Temperatur nicht. Durch Schwefelkohlenstoffdampf entsteht aus dem Oxyd bei Weißglut Chromsulfid (Rose), durch S_2Cl_2 Chromichlorid[471a]). Ein Gemisch von Chromioxyd und Kohle gibt beim Glühen in Chlor $CrCl_3$ (Wöhler, vgl. Chromichlorid S. 74); beim Überleiten von trockener Luft oder von Sauerstoff über ein rotglühendes Gemisch von Chromioxyd und Alkalichlorid entsteht Chlor, mit feuchter Luft dagegen Chlorwasserstoff (Hargreaves und Robinson[162])). Beim Glühen von Cr_2O_3 mit Basen in Sauerstoff oder mit $KClO_3$ oder dgl. bildet sich Chromat (Liebig und Wöhler[19])); kristallinisches Oxyd wird jedoch von schmelzendem Salpeter nur schwierig angegriffen. Durch fein verteiltes erhitztes Chromioxyd kann die Verbrennung der Dämpfe von Alkohol, Äther, Ammoniak usw. eingeleitet werden (Ashby[89])). Meneghini[1272]) hat Cr_2O_3 als Katalysator für die Oxydation von NH_3 durch Luft verwendet; andererseits ist es zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen benutzt worden[1345]). Nach Loewenthal[1190]) ist es geeignet, die Oxydation von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zu Aldehyden zu katalysieren, und Tschitschibabin[1372]) hat es als Kontaktmasse bei Einwirkung von NH_3 auf C_2H_2 benutzt. Über die katalytische Wirkung von Cr_2O_3 auf die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O siehe L. Wöhler, W. Plüddemann, P. Wöhler[540]).

Den Glasflüssen erteilt Chromioxyd eine schöne smaragdgrüne Farbe von großer Feuerbeständigkeit; es wird deswegen zum Malen von Porzellan auf und unter der Glasur benutzt. Die Absorptionsspektra solcher durch Cr_2O_3 gefärbter Gläser haben Eder und Valenta[464]) untersucht. In geschmolzenem B_2O_3 ist Cr_2O_3 nur spurenweise löslich, doch wird auch diese Schmelze schön grün gefärbt*) (Guertler[463])). Mit Al_2O_3 läßt sich Cr_2O_3 bei hohen Temperaturen zusammenschmelzen; die meist rötlichen Schmelzen stellen den künstlichen Rubin dar**) (Duboin[440])).

Die Chromite.

Das dreiwertige Chrom mit seinem wenig ausgesprochenen basischen Charakter besitzt die Fähigkeit, mit Basen zu salzartigen Verbindungen — den Chromiten — zusammenzutreten, und zwar sowohl in wässeriger Lösung wie ohne Lösungsmittel bei höheren Temperaturen. Während aber die unter diesen Bedingungen gebildeten Chromite kristallisierte, sehr stabile Verbindungen sind, erhält man die Chromite aus Lösungen nur als gelatinöse, amorphe, wenig charakterisierte Niederschläge. Beide Gruppen von Chromiten sind gewöhnlich nach dem Typus $R^{II}O \cdot Cr_2O_3$ zusammengesetzt, können also als Abkömmlinge von CrO(OH) betrachtet werden und entsprächen so der Spinellgruppe, doch treten auch andere Verbindungstypen auf. Zwischen den amorphen und kristallisierten Chromiten kennt man keinerlei Beziehungen, weswegen eine getrennte Behandlung gerechtfertigt erscheint.

1. Die amorphen Chromite.

Eine Reihe auffälliger Erscheinungen im Verhalten von Chromisalzlösungen

*) Absorptionsspektrum von „Chromborax" s. bei du Bois u. Elias[559]).

**) Sehr ausführliche Untersuchung von dessen Absorptionsspektrum s. bei du Bois u. Elias[559]).

wird sehr wahrscheinlich durch die Bildung von Chromiten bedingt. So kann z. B. die Löslichkeit von $Cr(OH)_3$ in Alkalien wenigstens zum Teil auf Chromitbildung zurückgeführt werden, wenngleich auch vieles für die kolloidale Natur dieser Lösungen spricht (s. S. 118). Ebenso spielt Chromitbildung mit, wenn aus alkalihaltigen Chromisalzlösungen durch Ammoniumhydroxyd alkalihaltiges, aus zinkhaltigen Chromilösungen durch Alkali zinkhaltiges Chromihydroxyd gefällt wird. Allein hier hat gleichfalls, da $Cr(OH)_3$ ein Kolloid ist, die Adsorption wesentlichen Anteil, und es ist nicht möglich, diese beiden im gleichen Sinne wirkenden Faktoren — Chromitbildung und Adsorption — zu trennen. Auch für eine andere Gruppe analytisch merkwürdiger Erscheinungen ist zur Erklärung früher lediglich die Entstehung löslicher Chromite herangezogen worden, nämlich für alle die Fälle, wo in Gegenwart von Chromisalzen sich Metallhydroxyde in Alkalien lösen, die sonst durch diese gefällt werden; sie ließen sich aber ebenfalls kolloidchemisch, nämlich durch die Eigenschaft des Chromihydroxyds als „Schutzkolloid" zu wirken, erklären. Als Beispiele solch auffälliger Reaktionen seien erwähnt: CuO löst sich in der grünen alkalischen Chromihydroxydlösung; beim Stehen oder Kochen fällt das Kupfer als Cu_2O wieder aus, wobei Oxydation zu Chromat stattfindet; ebenso wird Fe_2O_3 gelöst (Prudhomme[268]). In Gemischen von Chromisalzlösungen mit Barium-, Calcium- oder Magnesiumsalzen wird bei geeigneten Mengenverhältnissen durch Alkali überhaupt kein Niederschlag erzeugt (Kreps[285]). Mischungen von Chromisalz mit 40 Proz. Fe-, 12,5 Proz. Mn-, 20 Proz. Co-, 25 Proz. Ni-Salz geben mit Kaliumhydroxyd klare Lösungen; solche mit 80 Proz. Fe-, 60 Proz. Mn-, 50 Proz. Co- oder Ni-Salz werden dagegen vollständig gefällt (Northcote und Church[92]).

Die Berechtigung, alle diese Erscheinungen z. T. wenigstens auf Bildung löslicher Chromite zurückzuführen, war natürlich erst vorhanden, nachdem es gelungen war, die Chromite als solche aus den Lösungen zu isolieren.

Zur Darstellung der Chromite mischte man eine Salzlösung des Metalls, dessen Chromit hergestellt werden sollte, mit Chromisalzlösung und fügte überschüssiges Alkali hinzu; oder man vermischte direkt die alkalischen Lösungen von $Cr(OH)_3$ und dem betreffenden Metallhydroxyd (z. B. Zn oder Pb). Die Alkalichromite schließlich glaubte Kreps[285]) unmittelbar aus stark alkalischen Chromisalzlösungen erhalten zu haben, aus denen sich bekanntlich beim Stehen oder Erwärmen ein stark alkalihaltiger Niederschlag abscheidet.

Die auf diesem Wege dargestellten Chromite sind grau- oder blaugrüne, völlig amorphe, gelatinöse, wasserhaltige Niederschläge, die sowohl durch Wasser wie durch Kohlendioxyd Zersetzung erleiden und bisweilen in Alkalien löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist in hohem Grade von der Art ihrer Darstellung (Temperatur, Konzentrationsverhältnis der Komponenten in der Lösung, Menge des Fällungsmittels) abhängig, was zum Teil wohl darauf zurückzuführen ist, daß sie nicht gereinigt werden können*).

Berücksichtigt man hierzu die oben erwähnten Adsorptionserscheinungen, so kommt man zu dem Schluß, daß die chemische Individualität dieser Chromite zum mindesten teilweise zweifelhaft ist. Auch die Tatsache, daß die Analysen vielfach auf einfache Formeln stimmen, spricht nicht gegen diese

*) Nach dem Entwässern sind sie gleichfalls amorph und meist dunkel; beim Glühen an der Luft liefern sie Chromate.

Ansicht, da man bei der Darstellung oft eben die Versuchsbedingungen so lange variierte, bis Niederschläge mit rationalen Formeln auftraten, die man dann als chemische Verbindungen betrachtete.

Trotzdem wäre es nicht richtig, alle auf diesem Wege entstehenden Produkte als „Adsorptionsverbindungen" betrachten zu wollen, da Chromitbildung und Adsorption nebeneinander herlaufen können. Da demnach eine sichere Entscheidung nicht möglich ist, sollen die auf nassem Wege erhaltenen, als „Chromite" beschriebenen Produkte hier nur zusammengestellt werden. (Die Formeln sind meist nach dem Trocknen oder Glühen festgestellt worden.)

Kaliumchromit $K_2O \cdot Cr_2O_3$
Natriumchromit $Na_2O \cdot Cr_2O_3$
Bariumchromit $BaO \cdot Cr_2O_3$
„ $2BaO \cdot Cr_2O_3$
} Kreps[285])

Calciumchromit $CaO \cdot Cr_2O_3$
„ $2CaO \cdot Cr_2O_3$ Kreps[285]), Pelouze[88])

Magnesiumchromit $MgO \cdot Cr_2O_3$ Nichols[159]), Kreps[285])
„ $2MgO \cdot Cr_2O_3$ Nichols[159]), Kreps[285])
„ $MgO \cdot 2Cr_2O_3$ Nichols[159])

Zinkchromit $ZnO \cdot Cr_2O_3$
Bleichromit $PbO \cdot Cr_2O_3$
} Chancel[99])

Eisenchromit $FeO \cdot Cr_2O_3$ Vauquelin nach Moissan[220, S. 204])

Kobaltchromit $CoO \cdot Cr_2O_3$
Nickelchromit $NiO \cdot Cr_2O_3$
} Elliot[130])

Kupferchromit $CuO \cdot Cr_2O_3$ L. u. P. Wöhler[541]).

2. Die kristallisierten Chromite.

Im Gegensatz zu den aus Lösungen entstehenden Produkten weisen die auf trockenem Wege dargestellten Chromite vielfach durchaus die Kennzeichen chemischer Verbindungen auf. Sie sind durchweg gut kristallisiert, und ihre Zusammensetzung ist — in bestimmten Grenzen — von den angewandten Mengenverhältnissen der Komponenten und den Darstellungsverfahren unabhängig.

Folgende Wege haben zur Darstellung kristallisierter Chromite geführt:

1. Starkes Glühen von normalen oder basischen Metallchromaten, wobei Sauerstoff entweicht, und Auslaugen der Produkte mit Säuren; je nach der Temperatur können hierbei verschiedene Verbindungen entstehen (Persoz[123]), Viard[262]), Gröger[1228])).

2. Zusammenschmelzen von Alkalichromaten oder -bichromaten mit Metallchloriden oder Behandlung der geschmolzenen Chromate mit Chloriddämpfen (Gerber[187]), Viard[262])).

3. Zusammenschmelzen eines Metalloxyds mit Chromoxyd in einem schmelzflüssigen (bei höherer Temperatur flüchtigen) Lösungsmittel (Borsäure) (Ebelmen[87]), Hedvall[1346])).

4. Direktes Zusammenschmelzen der Oxyde im elektrischen Ofen (Moissan[302]), Dufau[320])).

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durchweg durch Auslaugen oder Auskochen mit Wasser und Säuren, welche die Chromite fast gar nicht angreifen.

In der folgenden Tabelle sind die bisher erhaltenen Chromite zusammen-

Auf trockenem Wege dargestellte Chromite.

Name	Formel	Darsteller, Methode der Darstellung*)	Eigenschaften
Lithiumchromit	$Li_2O \cdot Cr_2O_3$	Weyberg[508])	Braune reg. Oktaeder
Bariumchromit**)	$BaO \cdot Cr_2O_3$	Gerber II[187])	Grünes Kristallpulver
„	$BaO \cdot 4Cr_2O_3$	Dufau IV[320])	Grüne, sehr harte Kristalle, $d_{15} = 5{,}4$
Calciumchromit	$CaO \cdot Cr_2O_3$	Gerber II[187]) Dufau IV[320]) Weyberg[508])	Dunkelgrüne Krist. $d_{18} = 4{,}8$, Härte 6
„	$4CaO \cdot Cr_2O_3$	Moissan IV[302])	Gelbe durchsichtige Kristalle
Magnesiumchromit	$MgO \cdot Cr_2O_3$	Ebelmen III[87]) Persoz I[123]) Schweitzer I[65]) Gerber II[187]) Dufau IV[320])	Nach Dufau u. Ebelmen: grüne Oktaeder $d_{16} = 4{,}415$, $d_{20} = 4{,}6$ härter als Quarz
	$5MgO \cdot 4Cr_2O_3$ $3MgO \cdot 2Cr_2O_3$ $2MgO \cdot Cr_2O_3$	Viard I[262])	Braune Pulver. Je nach Temp. entstehen verschiedene Prod.
Zinkchromit	$ZnO \cdot Cr_2O_3$	Viard II[262])	Schwarzgrüne Oktaeder, $d_{13} = 5{,}29$
	$6ZnO \cdot 5Cr_2O_3$	Viard I[262])	Schwarzviolett. Pulver
	$3ZnO \cdot 2Cr_2O_3$		Rotbraunes Pulver
Cadmiumchromit	$CdO \cdot Cr_2O_3$	Viard II[262])	Grüne, harte Oktaeder, $d_{17} = 5{,}79$
Kupferchromit***)	$Cu_2O \cdot Cr_2O_3$	Persoz I[123]) L. u. P. Wöhler[541])	Stahlblaue dreieckige Kristalle, $d = 5{,}24$
„	$CuO \cdot Cr_2O_3$	Gerber II[187])	Schwarzes Kristallpulver
	$5CuO \cdot 4Cr_2O_3$	Wöhler[541])	
Manganchromit	$MnO \cdot Cr_2O_3$	Gerber II[187])	Schwarzes Kristallpulver.
		Ebelmen III[87])	Nach Ebelmen eisengraue Regulär-oktaeder, $d = 4{,}97$
Eisenchromit (Chromeisenstein)	$FeO \cdot Cr_2O_3$	Ebelmen III[87]) Gerber II[187]) Meunier***)	Oktaeder, $d = 4{,}97$ sp. W. = 0,159 (Kopp, Ann. Suppl. **3**, 294)
Kobaltchromit	$CoO \cdot Cr_2O_3$	Hedvall III[1346])	Oktaedrische Kristalle, grün

*) Die römischen Ziffern bezeichnen die oben unter entsprechender Ziffer angeführten Darstellungsmethoden.

**) Die Löslichkeit von Cr_2O_3 in weißglühendem Baryt und Bildung einer kristallisierten Verbindung wurde bereits von Al. Mitscherlich[126]) beobachtet.

***) Darstellung aus $K_2Cr_2O_7$, $FeCO_3$ und Fe (Compt. rend. **107**, 1153).

****) L. u. P. Wöhler[541]) haben die umkehrbare Reaktion

$$Cr_2O_3 \cdot Cu_2O + O \rightleftarrows CuO + Cr_2O_3 \cdot CuO$$

genauer untersucht und dabei die folgenden Sauerstoffgleichgewichtsdrucke gemessen:

t =	779°	819°	833°	840°	848°	860°	878°
p =	176	322	410	440	512	615	795 mm Hg.

Über Wirkung und Bedeutung der Kupferchromite im Schwefelsäure-Kontaktverfahren siehe L. u. P. Wöhler u. W. Plüddemann[540]).

gestellt*). Normale Zusammensetzung — den Spinellen entsprechend — herrscht vor. Eine Reihe basischer Verbindungen von Zink und Cadmium sind vielleicht auch nichts anderes als etwas verunreinigte normale Verbindungen.

Besonderes Interesse verdient der Eisenchromit, der in großem Maßstabe in der Natur vorkommend, das wichtigste Chromerz bildet (vgl. S. 22).

Von Bach[465]) ist vorgeschlagen worden, zur Herstellung feuerfester Gegenstände Chromerz mit Chamotte und Tonerdehydrat zu brikettieren und zu brennen. Die entstehenden Chromitsteine sollen nicht nur hoch feuerfest, leicht und schlecht wärmeleitend sein, sondern auch nicht springen und sich gegen Säuren und Basen neutral verhalten.

Meteorische Chromite sind von Wirt Tassin[559b]) näher untersucht worden.

Chromo-Chromioxyd. Bei der Elektrolyse einer chromichloridhaltigen Chromochloridlösung mit geringen Stromdichten erhielt Bunsen[90]) an der Kathode ein schwarzes amorphes Pulver, dessen Zusammensetzung zwischen $2CrO \cdot Cr_2O_3$ und $3CrO \cdot Cr_2O_3$ schwankte; es ist unlöslich in Säuren und verglimmt beim Erhitzen zu grünem Chromioxyd. Geuther[124]) konnte diese Verbindung nicht erhalten, und auch Férée[414]) kam zu wesentlich anderen Ergebnissen. Er fand nämlich, daß das schwarze Oxyd sich in saurer Lösung überhaupt nicht bildet**), stets aber in neutralen Lösungen — auch bei hohen Stromdichten — auftritt. Dies schwarze Produkt stimmt nun in den meisten Eigenschaften mit dem Bunsenschen überein***); nach Férées Analyse ist es jedoch kein Oxyduloxyd, sondern ein Oxydhydrat, $Cr_2O_3 . H_2O$, das bei 400° unter Erglühen in Cr_2O_3 übergeht; es bildet sich auch bei der Elektrolyse neutraler Chromalaunlösungen.

Während so über die Existenz eines wasserfreien Oxyduloxydes erhebliche Zweifel bestehen, werden mehrere wasserhaltige Produkte ziemlich übereinstimmend beschrieben.

Bei Zersetzung einer Chromochloridlösung mit Kaliumhydroxyd bildet sich ein tiefbrauner Niederschlag, der allmählich — vollständig erst bei Siedehitze — unter Wasserstoffentwicklung in rostbraunes Chromo-Chromihydroxyd übergeht und nach dem Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung $CrO \cdot Cr_2O_3 \cdot H_2O$ (Péligot[48])) oder $CrO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Moberg[38])) besitzt. Ähnlich entsteht durch Behandlung von Chromodoppelcarbonaten mit siedendem Wasser nach Baugé[334]) ein ziegelrotes Oxyd, dem wahrscheinlich die Formel $CrO \cdot Cr_2O_3 \cdot 4H_2O$ zukommt und das beim Trocknen in ein rotbraunes Pulver $CrO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ von der Dichte 3,49 übergeht. Alle diese Hydroxyde entwickeln beim Erwärmen Wasserstoff und gehen dann — auch im Vakuum oder in indifferenten Gasen — unter Erglühen in Cr_2O_3 über. In trockener Luft sind diese Chromo-Chromioxyde, die man auch als Chromo-Chromite betrachten kann, ziemlich beständig, in Gegenwart von Wasser findet energische Oxydation statt.

*) Die von Gröger[122s]) durch Glühen basischer Chromate und Auslaugen des Rückstandes mit Salzsäure erhaltenen Chromite von Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co und Fe sind schlecht charakterisiert und stimmen nicht auf rationale Formeln; sie scheinen durch Metalloxyd verunreinigt gewesen zu sein und sind in der Zusammenstellung fortgelassen.

**) Hierdurch erklären sich Geuthers Mißerfolge.

***) Es wird jedoch von HNO_3 angegriffen, was bei dem Bunsenschen nicht der Fall ist.

Chromisulfid und seine Doppelverbindungen.

Chromisulfid Cr_2S_3 kann nach sehr verschiedenen Verfahren dargestellt werden: 1. Durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über rotglühendes Chromichlorid (Liebig[20]), Harten[32])), erhitztes saures Chromisulfat (Traube[76])), Chromihydroxyd bei 440° (Moissan[198])), sowie über weißglühendes Chromioxyd oder erwärmtes Chromtrioxyd (Harten[32])); 2. durch Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über Chrommetall bei sehr hoher Temperatur*) (Gautier und Hallopeau[263])), über weißglühendes Chromioxyd (H. Rose[27])) oder über glühendes Kaliumchromat; in diesem Falle ist das entstehende Alkalipolysulfid durch Wasser auszulaugen (Müller[147])); 3. durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Chromihydroxyd im Vakuum (Berzelius[73])) oder mit Chromichlorid (Lassaigne[8])); 4. durch Schmelzen von Cr_2O_3 mit K_2S_5 (Berzelius[73])) oder von Cr_2O_3, S und K_2CO_3 (Fellenberg[29])) bei sehr hoher Temperatur und Auslaugen der Alkalisulfide, wobei als Zwischenstufe nach Schneider[321]) wahrscheinlich Alkalisulfochromite entstehen (s. unten); 5. durch Zersetzung von Natriumsulfochromit (s. unten) in Luftgegenwart mit Salzsäure und schwaches Erhitzen des Reaktionsproduktes in Kohlendioxyd (Schneider[321])).

Bei der Umsetzung wässeriger Chromisalzlösungen mit Alkalisulfid entsteht kein Chromisulfid, sondern — unter Entweichen von H_2S — Chromihydroxyd, mit andern Worten, das Chromisulfid wird, entsprechend der schwach basischen Natur des Chroms, schon im Entstehen hydrolysiert.

Die Eigenschaften des Chromisulfides sind stark von der Art seiner Darstellung abhängig; so z. B. tritt es bald in grauen, grünen oder schwarzen Blättchen, bald in Form ähnlich gefärbter Pulver auf. Ein aus Chromichlorid und H_2S dargestelltes Sulfid (schwarze, metallglänzende Blättchen) hatte die Dichte 3,77 (Schafarik[134])). Magnetische Massensuszeptibilität: $\varkappa \cdot 10^6 = +23{,}28$ (Wedekind und Horst[134a])). Beim Erhitzen unter Luftausschluß gibt Chromisulfid einen Teil seines Schwefels ab; an der Luft verbrennt es zu Oxyd oder basischem Sulfat (Müller[147]), Moissan[198, 204b])), mit Chlor liefern die meisten Präparate Chlorid. Gegen Säuren ist das Sulfid besonders in der Kälte sehr beständig, nur Salpetersäure und Königswasser — ebenso wie oxydierende Schmelzen $KClO_3$, KNO_3 — greifen es an; doch sind gelegentlich auch Sulfidproben von etwas anderem Verhalten beobachtet worden.

Chromochromisulfid Cr_3S_4, vgl. Chromosulfochromit S. 130.

Chromheptasulfid soll nach Phipson[125]) durch Schwefelwasserstoff aus einer ammoniakalischen Kaliumchromatlösung als brauner Niederschlag ausfallen, doch hat Bender[238]) diese Angabe widerlegt.

Pyrophorisches Chromsulfid entsteht nach Kopp[53]) bei Reduktion von Chromisulfat mit Wasserstoff als schwarzes Pulver, das an der Luft lebhaft brennt; es ist nach Traube[76]) ein Oxyd-Sulfidgemisch.

Sulfochromite. Von besonderem Interesse ist es, daß das Chromisulfid sich mit anderen Metallsulfiden zu salzartigen Verbindungen, den Sulfochromiten, vereinigen kann, die strenge Analoga der Chromite sind. In wässerigen Alkalisulfidlösungen allerdings ist Chromisulfid nicht löslich, auch entstehen die Sulfochromite nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien auf Chromisalzlösungen, sondern nur auf trockenem Wege durch

*) Daneben entsteht Carbid.

Verschmelzen einer Chromverbindung mit Metalloxyd oder -carbonat und Schwefel, wobei Luft nach Möglichkeit auszuschließen ist.

Kaliumsulfodichromit $K_2Cr_4S_7 = K_2S \cdot 2Cr_2S_3$ stellte Schneider[321]) durch Schmelzen von 1 Teil K_2CrO_4 mit 24 Teilen K_2CO_3 und Schwefel auf dem Gebläse unter Luftausschluß und Auslaugen der Schmelze dar. Die Verbindung bildet rötlich-blaugraue hexagonale Blättchen von $d_{15^0} = 2{,}77$. Sie ist an der Luft und beim Erhitzen unter Luftausschluß beständig und geht beim Glühen an der Luft in $Cr_2O_3 + K_2SO_4$ über. Beim Glühen im Wasserstoffstrom geht $^1/_7$ des Schwefels fort unter Bildung von $K_2S \cdot (CrS)_2 \cdot Cr_2S_3$. Bei der Behandlung von $K_2Cr_4S_7$ bei Luftauschluß*) mit Chlorwasserstoffsäure wird alles Kalium abgegeben und es entsteht wahrscheinlich $H_2Cr_4S_7$, die freie Säure dieses Sulfochromites; diese zersetzt sich an der Luft in H_2O und Cr_4S_7 (?), das beim Erhitzen schließlich in Cr_2S_3 übergeht[321]).

Normales Kaliumsulfochromit, Kalium-Chromisulfid, $K_2Cr_2S_4$ oder $KCrS_2$, erhielt Milbauer[466]) beim starken Erhitzen von Cr_2O_3 mit viel überschüssigem Kaliumrhodanid nach Auslaugen mit Wasser als metallglänzende graugrüne Kristalle, die sich in heißer Salzsäure nicht lösen, von HNO_3 zersetzt werden. An der Luft ist es bis 130° beständig.

Natriumsulfochromit, Natrium-Chromisulfid, $Na_2Cr_2S_4$ oder $NaCrS_2$, ist kristallisiert und kryptokristallin erhalten worden. Nach Zusammenschmelzen von 1 Teil K_2CrO_4, 25 bis 30 Teilen Na_2CO_3 (oder besser $Na_2CO_3 + K_2CO_3$) und ebensoviel Schwefel bei sehr hoher Temperatur bilden sich beim Abkühlen hexagonale rote Tafeln, die auch bei Anwendung von viel K_2CO_3 völlig kaliumfrei sind; sie werden durch Auslaugen von Polysulfiden befreit (Schneider[321])). Wird die Menge des Schmelzmittels verringert (1 g $Cr(OH)_3$, 9 g Na_2CO_3, 11 g S), so entsteht ein ziegelrotes Pulver, das luftempfindlich ist (Gröger[201]), Schneider[321])). Das kristallisierte $NaCrS_2$ hat $d_{15^0} = 2{,}55$, ist in trockenem Zustande wie das kryptokristallinische beständig und wird wie dieses von lufthaltigem Wasser zersetzt, wobei Natriumthiosulfat auftritt. Beim Erhitzen an der Luft entsteht Cr_2O_3 und Na_2SO_4, in Wasserstoff tritt keine Veränderung ein. Bei Behandlung mit HCl unter Luftausschluß entsteht $H_2Cr_2S_4$ (in Pseudomorphosen nach $Na_2Cr_2S_4$), das beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Cr_2S_3 zerfällt. Bei Luftzutritt tritt Oxydation ein, doch bildet sich schließlich gleichfalls Cr_2S_3[321]).

Beim Kochen des Natriumsulfochromites — besonders leicht bei Anwendung des kryptokristallinen — mit Schwermetallsalzlösungen entstehen die Metallsulfochromite. Nach diesem Verfahren sind von Gröger[205]) und Schneider[321]) hergestellt worden:

Cuprisulfochromit	$CuCr_2S_4$
Silbersulfochromit	$Ag_2Cr_2S_4$
Zinksulfochromit	$ZnCr_2S_4$
Cadmiumsulfochromit	$CdCr_2S_4$
Zinnsulfochromit	$SnCr_2S_4$
Bleisulfochromit	$PbCr_2S_4$
Mangansulfochromit	$MnCr_2S_4$
Ferrosulfochromit	$FeCr_2S_4$
Kobaltsulfochromit	$CoCr_2S_4$
Nickelsulfochromit	$NiCr_2S_4$.

*) Bei Luftzutritt entsteht sofort Cr_2S_3.

Diese Metallsulfochromite sind schwarze oder schwarzgraue, pulverige, unlösliche Stoffe, die von Salzsäure nicht angegriffen werden, sich mit HNO_3 oder Königswasser völlig zersetzen und beim Erhitzen an der Luft verglimmen. Ein Teil dieser Verbindungen ist von Gröger[201]) auch in der Weise dargestellt worden, daß er ein Gemisch von Metallsalz und Chromisalz mit Ammoniak fällte und das erhaltene Hydroxydgemisch nach dem Trocknen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzte. So wurde erhalten $ZnCr_2S_4$ als braunviolettes, $MnCr_2S_4$ als schokoladefarbiges, $FeCr_2S_4$ als schwarzes Pulver.

Den Sulfochromiten zuzurechnen ist auch das grauschwarze Produkt, das Gröger[201]) beim Verschmelzen von Chromihydroxyd mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhielt; es hat die Formel Cr_3S_4 und ist zu betrachten als Chromosulfochromit $Cr^{II}Cr^{III}_2S_4$. In seinen Eigenschaften ist es den anderen Metallsulfochromiten ganz analog; $d = 3{,}54$ bei 14^0 (Wedekind und Horst[1343])); es zeigt schwachen Magnetismus[543]); die magnetische Massensuszeptibilität beträgt nach Wedekind und Horst[1343]) $\varkappa \cdot 10^6 = +33{,}26$.

Chromiselenid Cr_2Se_3 erhält man in schwarzen Pseudomorphosen nach wasserfreiem Chromichlorid, wenn man dies in Selenwasserstoff erhitzt. Ein amorphes, tief kastanienbraunes Selenid entsteht beim Überleiten eines mit Selendampf beladenen indifferenten Gasstromes (H oder N) über nicht geglühtes Chromioxyd. Es wird von Säuren schwierig angegriffen, gibt beim Erhitzen unter Luftausschluß einen Teil seines Selens ab, während an der Luft Oxyd gebildet wird (Moissan[198])).

Ähnlich wie das Sulfid ist das Selenid zur Salzbildung befähigt, wie die Existenz von Kalium-Chromiselenid, Kaliumselenochromit, beweist. Erhalten wurde dies von Milbauer[466]) durch Zusammenschmelzen von 5 Teilen KCN, 5 Teilen Se und 1 Teil Chromioxyd bei hoher Temperatur und Auslaugen in Form dunkelgrün-schwarzer sechseckiger Kristalle, die unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure sind.

Chromnitride
Chromphosphide
Chromcarbide
Chromsilicide
Chromboride

sind im Abschnitt „Verbindungen unbestimmter Wertigkeit und Legierungen“ (S. 430) behandelt.

Chromichlorat ist von Prudhomme[268]) in Lösung durch doppelte Umsetzung von Chromialaun mit Bariumchlorat erhalten worden. Die zuerst violette Flüssigkeit wird bei 65^0 grün und entwickelt Chloroxyde; schließlich verbleibt eine Lösung von Chromsäure[417]).

Chromiperchlorat. Aus der Lösung von Chromihydroxyd in überschüssiger Perchlorsäure erhielten Weinland und Ensgraber[1319]) beim Eindampfen in der Kälte über Schwefelsäure blaugrüne körnige Kristalle des 6-Hydrats $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3$, die sehr hygroskopisch sind und über P_2O_5 kein Wasser verlieren; wird aber die Lösung in der Hitze bis zur Kristallisation eingedampft oder stark konzentriert und abgekühlt, so erhält man blaugrüne sechsseitige Säulen des 9-Hydrats $[Cr(H_2O)_6](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$, die ebenfalls sehr hygroskopisch sind, aber über Schwefelsäure 3 Mole Wasser verlieren. Die konzentrierte Lösung beider Hydrate liefert beim Einleiten von Salzsäuregas violettes Chromichlorid; diese Perchlorate leiten sich also von $[Cr(H_2O)_6]^{III}$ ab. Dies folgt auch daraus, daß das molare Leitver-

mögen (μ) ungefähr ebenso groß ist wie beim violetten Chlorid; es wurde nämlich bei 0° gefunden:

für das 6-Hydrat bei	$v = 126{,}7$	$\mu = 164{,}0$
„ „ 9- „ „	$v = 113{,}9$	„ $= 172{,}2$
„ $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ „	$v = 125$	„ $= 174{,}7$.

Das Leitvermögen ändert sich zeitlich nicht. Sehr auffällig ist es, daß das wasserreichere Hydrat bei höherer Temperatur erhalten wurde als das wasserärmere; möglicherweise kann dies mit dem Säuregehalt der benutzten Lösungen zusammenhängen, der beim 6-Hydrat größer war als beim 9-Hydrat.

Von Golblum und Terlikowski[1229]) sind aus einer Lösung von Chromhydroxyd in Überchlorsäure in der Kälte dunkelgrüne, sehr zerfließliche Nadeln erhalten worden, die (ohne Angabe einer Formel) als Chromiperchlorat bezeichnet wurden. Die Kristalle sind nach Messungen von Sabot[1191]) hexagonal, haben einen mittleren Brechungsindex von 1,55, eine Doppelbrechung von 0,035 und kaum merklichen Pleochroismus.

Chromibromat versuchte Rammelsberg[34]) wie das Chlorat darzustellen; beim Eindampfen verblieb schließlich nur Chromsäure.

Chromijodat soll sich nach Berlin bei Umsetzung von Chromichlorid mit Natriumjodat als dunkelblauer, nach dem Trocknen hellblauer Niederschlag bilden; die Existenz dieser Verbindung erscheint zweifelhaft. Bei Einwirkung einer konzentrierten wässerigen Chromsäurelösung auf Jod entsteht nach Walz[163]) eine schwarze sirupöse Masse, die weder die Reaktionen von freiem Jod noch von Jodionen zeigt. Die Analysen des trockenen Produktes gaben keine übereinstimmenden Zahlen. In der Hitze zerfiel es völlig.

Chromisulfit. Ein neutrales Salz des dreiwertigen Chroms mit schwefliger Säure ist nicht bekannt, dagegen sind mehrere basische Verbindungen beschrieben worden.

Chromihydroxyd löst sich leicht in wässeriger schwefliger Säure mit grüner Farbe (Berthier[22]), Recoura[336])). Beim Kochen dieser Lösung oder bei Alkoholzusatz scheidet sich nach Berthier[22]), Danson[81]) und Röhrig[252]) ein grünes Pulver der Zusammensetzung $Cr_2(SO_3)_3 \cdot 2Cr(OH)_3 \cdot 13H_2O$ aus, das beim dauernden Kochen der Lösung schließlich in Hydroxyd übergeht Ähnliche Produkte erhielten Seubert und Elten[286]) beim Vermischen neutraler verdünnter Lösungen von Chromichlorid mit äquivalenten Mengen Natriumsulfit unter Entweichen von SO_2, nämlich in der Kälte $4Cr_2(SO_3)_3 \cdot 7Cr(OH)_3 \cdot 27H_2O = 3\,[4CrSO_3(OH) \cdot Cr(OH)_3 \cdot 9H_2O]$ und in der Hitze $Cr_2(SO_3)_3 \cdot 4Cr(OH)_3 \cdot 6H_2O$, oder $Cr_2(OH)_4SO_3 \cdot 2H_2O$. Man erkennt, daß die Niederschläge um so basischer sind, je günstiger die Bedingungen für die Hydrolyse liegen. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß alle diese „basischen Sulfite" wirkliche chemische Verbindungen sind, vielmehr spielt wohl die Adsorption dabei eine große Rolle.

Sowohl die Lösungen von Chromihydroxyd in schwefliger Säure wie Gemische von Chromisalz- und Alkalisulfitlösungen*) zeigen in der Kälte nicht mehr die Reaktionen des Chromiions, enthalten also Chromisulfitkomplexe: Alkalien, Ammoniak, Ammoniumsulfid und Carbonate fällen aus kalten, überschüssiges Sulfit enthaltenden Lösungen kein Chromihydroxyd, wenigstens nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen.

*) Bei Zusatz von Na_2SO_3 wird die violette Chromisulfatlösung grün, reagiert stark sauer und gibt SO_2 ab (Recoura[336])).

Die „schützende" Wirkung des Sulfitzusatzes hängt, wie Recoura[336]) gezeigt hat, von dessen Menge ab und wächst mit ihr, ohne scheinbar eine Grenze zu erreichen, wie folgende Zahlen lehren:

Zusammensetzung der Lösung	Durch 6 Mole NH_3 entsteht
$Cr_2(SO_4)_3$ + $3Na_2SO_3$	nach 5 Min. ein Niederschlag
„ + 6 „	„ 12 „ „ „
„ + 9 „	„ 12 Stunden „ „
„ + 15 „	kein Niederschlag.

Ein basisches Kalium-Chromisulfit will Berglund[175]) als grünen, amorphen, zersetzlichen Niederschlag durch Einwirkung von K_2SO_3 auf Chromisalzlösungen erhalten haben.

Chromisulfat und seine Mischsalze.

Trotz zahlreicher Untersuchungen über die Sulfate des dreiwertigen Chroms sind die Verhältnisse im System $Cr_2O_3 — H_2SO_4 — H_2O$ noch durchaus nicht in dem wünschenswerten Grade aufgeklärt. Dies liegt daran, daß hier infolge der verhältnismäßig großen Neigung der Schwefelsäure zur Komplexbildung überaus zahlreiche Verbindungen vorhanden sind und daß diese infolge mangelnder Kristallisationsfähigkeit sich nur sehr schwierig charakterisieren lassen, so daß die Angaben der verschiedenen Autoren voller Widersprüche sind.

Außer dem normalen violetten Sulfat existiert eine Reihe mit diesem isomerer grüner Sulfate, denen sich die basischen und mehrere saure Sulfate anreihen. Es sind besonders die normalen Sulfatlösungen, die wegen ihrer Umwandlungserscheinungen eine eingehende Besprechung erfordern. Von hohem Interesse sind auch die komplexen Chromisulfatschwefelsäuren, bei denen ganz neuartige Eigenschaften auftreten. Von praktischer Wichtigkeit sind endlich die einfachen Doppelsalze des Sulfats, die Alaune, denen sich dann noch eine ganze Reihe anderer, z. T. komplexer Doppelsalze anschließen.

Um die Übersicht über dies verwickelte Gebiet zu erleichtern, soll hier eine genauere Inhaltsangabe folgen:

Normale Chromisulfate:
- Wasserfreies Salz, S. 133.
- Violettes Sulfathydrat, S. 133.
- Grüne Sulfathydrate, S. 135.
- Chromisulfatlösungen:
  - Konstante Eigenschaften, S. 136, Konstitution der Chromisulfate, S. 146, Gleichgewichte und Umwandlungen, S. 148.

Basische Chromisulfate, S. 150.
Saure Chromisulfate, S. 151.
- Nicht komplexe Salze, S. 152.
- Chromisulfatschwefelsäuren:
  - Normale, S. 153, kolloidale, S. 155.

Doppelsalze und Komplexsalze des Chromisulfates:
- Alaune, S. 156.
- Entwässerungsprodukte der Alaune, S. 167.
- Verbindungen vom Typus $Cr(SO_4)_3R_3$, S. 168.
- Verschiedene Verbindungen, S. 168.

Chromisulfathalogenide, S. 168.

Normales Chromisulfat und seine Lösungen.

Wasserfreies Chromisulfat*) $Cr_2(SO_4)_3$ entsteht nach Schrötter[31]) und Siewert[135]), wenn man das normale violette Sulfat zuerst bei 280° im Kohlendioxydstrom von der Hauptmenge seines Wassers befreit und sodann über sehr kleiner Flamme bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Nach Sénéchal[1320]) erfolgt die Entwässerung vollständig erst bei 400°. Es ist ein pfirsichblütfarbenes Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren. Auf Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Zn, tritt ähnlich wie bei $CrCl_3$, Lösung ein. Die Dichte beträgt bei 17,2° 2,743 nach Favre und Valson[172]), 3,01 nach Nilson und Pettersson[199]); bei 30° 2,221 nach Sénéchal[1320]). Die spezifische Wärme beträgt 0,1718[199]).

Der thermische Zerfall des Chromisulfates scheint nach der von Friedrich und Blickle[1161]) aufgenommenen Zersetzungskurve ziemlich verwickelt zu verlaufen; bei etwa 750° erreicht der Druck der entweichenden Gase ($SO_3 + SO_2 + O_2$) den Wert von 1 Atm.

Violettes Chromisulfathydrat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ oder $17\,H_2O$. Folgende Wege sind zur Darstellung dieser Verbindung eingeschlagen worden:

1. Man löst Chromihydroxyd in der berechneten Menge warmer konzentrierter Schwefelsäure und läßt die Lösung stehen, bis sich nach einigen Wochen eine grünblaue Kristallmasse abgeschieden hat; diese wird in Wasser gelöst und aus der dunkelblauen Lösung das Sulfat als violettes Kristallpulver gefällt. Schöne Kristalle erhält man, wenn man die wässerige blaue Lösung mit etwas weniger Alkohol versetzt, als zur Bildung eines Niederschlages erforderlich ist, und die Flüssigkeit in einem mit Blase verbundenen Gefäß sich selbst überläßt. (Bei Überschuß oder Mangel an Schwefelsäure bleibt die Lösung grün.) (Schrötter[31])).

2. Eine Lösung von 50 g (alkalifreiem) Chromihydroxyd in 125 g konzentrierter Salpetersäure und 125 g Wasser wird eine Viertelstunde gekocht, nach dem Abkühlen mit dem kalten Gemisch von 75 g Schwefelsäure und 150 g Wasser versetzt und mit 1200 g Alkohol geschüttelt, wobei das Sulfat als Kristallpulver ausfällt (Loewel[24]), Baubigny[222])).

3. 1 Teil reines Chromtrioxyd wird in einem Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Teilen Schwefelsäure und 3 Teilen Wasser gelöst und unter möglichst guter Kühlung tropfenweise langsam mit Alkohol versetzt. Nach Beendigung der Reaktion fällt man das Sulfat durch absoluten Alkohol (Traube[77])) oder läßt die Lösung durch längeres Stehen kristallisieren (Graham[1232])). Das Produkt wird zur Reinigung in Wasser gelöst und durch Alkohol wieder ausgefällt (Richards und Bonnet[449])). Die Reduktion des Chromsäure-Schwefelsäuregemisches kann auch durch Ätherdampf bewirkt werden (Äther in einem Tiegel unter einer Glocke); es kristallisiert dann das Sulfat direkt aus[77]).

4. 100 g Chromalaun, gelöst in einem kalten Gemisch von 100 ccm Schwefelsäure und 330 ccm Wasser werden bei 15 bis 20° unter gutem Rühren mit 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefällt und mit Alkohol gewaschen (Higley[460])). Nach Weinland und Krebs[504]) gibt dies Verfahren zuerst saures Sulfat, das erst durch Waschen mit Alkohol in Neutral-

*) Dies Salz ist mehrfach mit dem gleich gefärbten sauren Sulfat verwechselt worden; Siewert[135]) und Etard[197]) hatten beide Verbindungen in Händen.

salz verwandelt wird. Bei Anwendung von weniger Schwefelsäure entsteht direkt neutrales Salz. — Noch einfacher und zweckmäßiger ist es, eine möglichst konzentrierte Chrominitratlösung unter guter Kühlung durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure direkt zu fällen (Koppel, nicht veröffentlicht; vgl. Nr. 2).

Das violette Chromisulfat kristallisiert in regulären Oktaedern mit $18\,H_2O$ von der Dichte $d_{22^0} = 1{,}696$ nach Schrötter[31]), $d_{15^0} = 1{,}867$ nach Favre und Valson[172]). Weinland und Krebs[504]) konnten nach allen Darstellungsmethoden nur ein in Nadeln oder Tafeln kristallisierendes Sulfat mit $17\,H_2O$ erhalten. Dagegen bekam Sénéchal[1276]) beim Fällen einer Sulfatlösung mit Alkohol Produkte mit 16 bis 17,5 Molen H_2O, die an trockener Luft $14\,H_2O$ behalten. Für die Dampfdrucke (p) der verschiedenen Präparate $Cr_2(SO_4)_3 \cdot x\,H_2O$ ergaben sich die folgenden Zahlen:

t^0	$x = 17{,}25\ H_2O$	$16{,}55\ H_2O$	$15{,}77\ H_2O$	$15{,}05\ H_2O$	$14{,}78\ H_2O$
$25{,}6^0$	$p = 20{,}1$ mm Hg	—	11,0	11,1	—
$29{,}3^0$	24,4	17,4	14,0	13,8	12,8
$34{,}0^0$	31,5	24,2	19,1	18,4	17,3
$38{,}5^0$	39,1	31,9	24,9	23,5	—
$40{,}4^0$	43,4	—	27,7	26,2	—

Hieraus schließt Sénéchal auf die Existenz individueller Hydrate mit 17, 16, 15 und $14\,H_2O$; das letzte verliert bei Zimmertemperatur nur noch sehr langsam Wasser und hat bei $29{,}3^0$ einen Dampfdruck von etwa 3 mm. Ungefähr übereinstimmend hiermit fand Doyer van Cleeff[208]) beim Trocknen von Chromisulfathydrat über Schwefelsäure (aber auch bei 70^0!) einen Wasserverlust von 4 Molen, während nach Siewert[135]) ein an der Sonne getrocknetes Präparat noch 12 Mole Wasser enthielt. Erhitzt man Chromisulfathydrat auf 30^0 bis 50^0, so tritt neben einer weiteren Entwässerung eine tief gehende Umwandlung (in grünes Sulfat) ein; alle Produkte mit weniger als $12\,H_2O$ können nicht mehr als Hydrate des violetten Sulfates betrachtet werden (Whitney[316a]), Sénéchal[1276, 1320]).

In Wasser löst sich Chromisulfathydrat reichlich mit violettblauer Farbe, und zwar nach Schrötter[31]) bei 20^0 1 Teil Salz in 0,83 Teilen Wasser, doch muß die Löslichkeit (vgl. S. 68) vom inneren Zustand der Lösung abhängen, worüber keine Versuche vorliegen. Die Lösungswärme fanden Favre und Valson[172]) für 1 Mol $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15\,H_2O$ zu -3255 cal, während Recoura $+\ 6200$ cal (für ein Hydrat mit $16\,H_2O$) angibt[306]). Dieser merkwürdige Widerspruch erklärt sich vielleicht durch eine Umwandlung in der Lösung; Recoura selbst (Privatmitteilung) führt die Differenz auf die Verschiedenheit der Präparate zurück. Seine Zahl stimmt einigermaßen mit den neueren Messungen von Sénéchal[1276]), der bei 14^0 als Lösungswärme von 1 Mol in 24 Liter Wasser folgende Werte fand:

Für $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 14\,H_2O$	10 130	cal
„ „ $15\,H_2O$	8 300	„
„ „ $16\,H_2O$	7 490	„
„ „ $17\,H_2O$	6 350	„

Die magnetische Suszeptibilität der verschiedenen Hydrate ist von Feytis[1278]) gemessen; sie ergab sich als rein additive Größe.

Den violetten Kristallen wird nach Etard [197]) durch H_2SO_4, PCl_3 usw. unter Grünfärbung Wasser entzogen, was jedoch andere nicht bestätigen konnten [208]). Kochen mit Alkohol verändert sie nicht [77]). Beim Schmelzen mit Schwefel bildet sich Schwefelchrom und SO_2 [188]).

Im Sinne der Wernerschen Anschauungen kann man das violette Sulfat nach Whitney [316a]) und Sénéchal [1276]) als

$$[Cr_2(H_2O)_{12}](SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O \text{ (oder } x\,H_2O)$$

formulieren; diese Formel entspricht sowohl seinem Verhalten im festen Zustande wie in Lösung (s. unten S. 147).

Grüne Chromisulfate. Es kann fast als sicher gelten, daß mehrere konstitutionell verschiedene, normale grüne Chromisulfate existieren; doch da alle bisher erhaltenen Produkte nicht kristallisiert sind, so stößt eine sichere Charakteristik auf große Schwierigkeiten, zumal da auch die Lösungen sich meist schnell ändern. Die folgenden Angaben über die festen grünen Sulfate dürfen daher nur als vorläufige betrachtet werden.

Lufttrockenes violettes Chromisulfathydrat, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 14\,H_2O$, beginnt nach Sénéchal [1320]) bei 30° im Vakuum, bei 55° in Luft sich grün zu färben (unter gleichzeitiger Entwässerung), und wenn man das noch vorhandene violette Sulfat durch Eiswasser entfernt, so verbleibt nach dem Trocknen ein grünes Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O = \left[Cr_2\begin{matrix}(SO_4)_3\\(H_2O)_6\end{matrix}\right]$; dieses verliert bei 80° wieder Wasser und geht in $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O = \left[Cr_2\begin{matrix}(SO_4)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]$ über, wobei sich gleichzeitig die Wasserlöslichkeit vermindert. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$ verliert wiederum bei 150° Wasser und gibt zuerst graugrüne, dann graurötliche — in Wasser unlösliche — Produkte, wird aber erst bei 400° wasserfrei. Die Molekularvolumina aller Produkte mit einem Gehalt von 14 bis 3 Molen Wasser sind additiv; bei geringerem Wassergehalt trifft dies nicht mehr zu.

Diese Angaben, die allerdings keine sehr starken experimentellen Stützen haben, weichen in bezug auf den Wassergehalt des grünen Sulfates von den folgenden älteren, unter etwas anderen Bedingungen ausgeführten Beobachtungen nicht unerheblich ab.

Beim Erhitzen auf 100° schmilzt das violette Sulfat unter Wasserverlust zu einer grünen Flüssigkeit, die später in ein grünes Gummi übergeht. Der Wassergehalt dieses Produktes hängt sehr von der Erhitzungsdauer ab; so erhielt Recoura [306]) ein Salz mit 8 Molen Wasser bei 90°, dagegen schreitet nach Kling, Florentin und Huchet [1321]) die Entwässerung bei 90° bis zum 5-Hydrat fort; Schrötter [31]), Etard [197]) und Colson [481]) fanden ein solches mit $6\,H_2O$ bei 100°, Wyrouboff [428]) ein Sulfat mit $5\,H_2O$ bei 110°, während Doyer van Cleeff [208]) gar nur etwa 4 Mole Wasser bei 100° in seinem Präparat zurückbehielt. Mit abnehmendem Wassergehalt vermindert sich auch die leichte Löslichkeit in Wasser, so daß ein bei 140° entwässertes Produkt nach Colson [481]) nicht mehr in Eiswasser löslich ist.

Für die Darstellung eines den soeben beschriebenen sehr ähnlichen Produktes gab Recoura [306]) die folgende Vorschrift: 50 g CrO_3 und 13 g H_2O — es muß weniger Wasser genommen werden, als zur Lösung der Chromsäure ausreicht — werden tropfenweise mit 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und darauf mit 35 ccm Alkohol versetzt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Der entstehende Sirup wird mit Eisessig verrieben, wobei ein Pulver entsteht, das mit Äther ausgewaschen wird;

diesen entfernt man im Vakuum. Es bleibt ein hellgrünes, sehr hygroskopisches Pulver zurück, das 11 Mole Wasser auf $Cr_2(SO_4)_3$ enthält, und — abgesehen vom Wassergehalt — mit den beschriebenen Entwässerungsprodukten als identisch zu betrachten ist. Präparate (mit $6H_2O$), die diesen mindestens außerordentlich ähnlich sind, wenn sie ihnen nicht völlig gleichen, erhielt Colson[481]), als er eine 5proz. Chromsäurelösung unter 0° langsam mit Schwefeldioxyd reduzierte und im Vakuum eindampfte, oder eine grüne Chromsulfatlösung mit Alkohol fällte und das im absolutem Alkohol Gelöste durch Verdunstung isolierte.

All diese Präparate sind entweder grüne amorphe Pulver oder spröde Lamellen, die begierig Wasser anziehen. Für ein solches Produkt $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ fand Recoura[306]) die Lösungswärme von + 13600 cal, während Colson[481]) sie mit einem Sulfat $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ zu + 13900 bestimmte. Bei der Bildung von 1 Mol grünem Sulfat aus violettem Sulfat (trocken) werden nach Recoura[306]) 30500 cal absorbiert.

Am besten wird dies Sulfat dadurch charakterisiert, daß seine frische, rein grüne, verdünnte Lösung weder die Cr···- noch die SO_4''-Reaktionen zeigt (Genaueres über Eigenschaften der Lösung s. unten). Aus diesem Grunde soll vorläufig als Konstitution all dieser Produkte $[Cr_2(SO_4)_3] \cdot 6$ bis $8H_2O$ (Trisulfatodichrom) angenommen werden.

Grüne Sulfate von anderen Eigenschaften erhält man nach Colson[481]), wenn man gealterte grüne Sulfatlösungen aus CrO_3 und SO_2, in denen gerade $^1/_3$ oder $^2/_3$ der vorhandenen Schwefelsäure durch Ba·· fällbar ist — solche Lösungen sollen sich durch relative Beständigkeit auszeichnen — im Vakuum eindampft. Die Produkte sind grüne, spröde, hygroskopische Lamellen, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 7{,}5H_2O$, für die — im festen Zustande — Unterscheidungsmerkmale gegenüber dem oben beschriebenen Sulfat nicht vorhanden zu sein scheinen. Nach dem Verhalten der dazugehörigen Lösungen (s. weiter unten) nimmt Colson[481]) die Konstitutionsformeln

$[Cr_2(H_2O)(SO_4)_2]SO_4 \cdot aq$ und $[Cr_2(H_2O)_2SO_4](SO_4)_2 \cdot aq$
2-Sulfato-2-Chrom-1-sulfat 1-Sulfato-2-Chrom-2-sulfat

oder Polymere davon für diese Verbindungen an, welche auch vorläufig hier zur Unterscheidung in ähnlicher Form benutzt werden sollen.

Die Chromisulfatlösungen. Die zahlreichen Umwandlungserscheinungen der Chromisulfatlösungen lassen es zweckmäßig erscheinen, ähnlich wie bei den Chloridlösungen zuerst die „konstanten", d. h. die einer bestimmten Molekelart in Lösung zukommenden Eigenschaften, ohne Rücksicht auf ihre zeitlichen Änderungen zusammenzustellen und dann erst die Kinetik und das Endergebnis der Umwandlungen — die Gleichgewichte — zu besprechen.

Die „konstanten" Eigenschaften. Die Feststellung „konstanter" Eigenschaften der Chromisulfatlösungen in dem soeben definierten Sinne setzt voraus, daß man Lösungen herstellen kann, die nur eine Art von Chromisulfatmolekeln enthalten und deren Änderungen hinreichend langsam sind, um einwandfreie Beobachtungen zu gestatten. Diese Forderungen werden von den in der Kälte aus festen Stoffen frisch bereiteten Lösungen erfüllt; außerdem nimmt man an, daß die durch längeres Erhitzen auf 100° entstehende dunkelgrüne und recht schnell abgekühlte Lösung, die als „modifizierte" Lösung bezeichnet wird, im wesentlichen nur eine Molekelart enthält. Alle im Folgenden mitgeteilten „konstanten" Eigenschaften be-

ziehen sich also auf die frisch bereiteten (unveränderten) Lösungen aus den violetten oder den grünen festen Sulfaten oder auf die (unveränderten) „modifizierten“ Lösungen. Allerdings muß sogleich bemerkt werden, daß in den durch Hitze „modifizierten“ Lösungen besonders in der Abkühlungsperiode die Umwandlungen so schnell erfolgen, daß nur angenäherte Messungen möglich sind.

Farbe. Beim Auflösen des violetten Sulfates entsteht eine violettblaue Lösung, während die grünen Sulfate eine rein grüne Lösung liefern, die wesentlich heller ist als die Farbe der „modifizierten“ Lösungen.

Das Spektrum der violetten Sulfatlösung stimmt mit dem der übrigen violetten Chromisalze überein; es ist, wie bereits S. 69 ausgeführt wurde, das Spektrum des Ions $[Cr(H_2O)_6]^{\cdots}$. Das Spektrum grüner Sulfatlösungen ist vielfach untersucht worden, aber bis in die neueste Zeit niemals an einwandfrei frischen, unveränderten Lösungen, so daß hier nur auf die vollständige Zusammenstellung älterer Untersuchungen in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. III S. 405 zu verweisen ist. Erst vor wenigen Jahren hat Graham [1232]) Photographien der Spektra frischer violetter und frischer modifizierter Chromisulfatlösungen derselben Konzentration (0,025 und 0,0125-molar) in verschiedenen Schichtdicken veröffentlicht; sie zeigen nur quantitative Unterschiede, indem bei den grünen Lösungen sowohl das Absorptionsband wie die allgemeine Absorption im kurzwelligen Teil gegenüber den violetten Lösungen nach dem Rot verschoben erscheinen. Auch die Absorption der Chromisulfatlösungen im ultravioletten Teil des Spektrums ist von Graham gemessen worden; hierüber liegen auch einige Angaben von Massol und Faucon [1277]) vor.

Kristallisationsvermögen. Violette Lösungen liefern bei Konzentration in der Kälte unverändertes violettes Sulfat, während aus grünen und modifizierten Lösungen keinerlei kristallisierte Produkte zu erhalten waren*), vielmehr entstehen nur gummi- oder glasartige Massen.

Dichte. Gerlach [241]) hat folgende Werte der Dichte von Chromisulfatlösungen mitgeteilt:

Proz. wasserhaltiges Salz in der Lösung	Proz. wasserfreies Salz in der Lösung	Dichte $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ der violetten Lösung	Dichte $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ der modifizierten Lösung
5	2,74	1,0275	—
10	5,48	1,056	1,051
20	10,96	1,115	1,107
30	16,44	1,1785	1,168
40	21,92	1,248	1,234
50	27,40	1,325	1,3055
60	32,88	—	1,3825
70	38,36	—	1,465
80	43,84	—	1,553

Neuere Messungen der Dichte violetter Lösungen sind von Graham [1232]) ausgeführt worden:

*) Colsons [481]) abweichende Angaben können nicht ohne weiteres als Widerlegung der vielfachen älteren Erfahrungen gelten.

Mole $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ im Liter	g wasserfreies Salz im Liter	$d_4^{t°}$ bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°
0,1024	40,14	1,0394	1,0391	1,0369	1,0342	1,0292	1,0242
0,1617	63,39	1,0617	1,0602	1,0585	1,0552	1,0512	1,0462
0,2137	83,77	—	—	1,0763	1,0728	1,0680	1,0628
0,3221	126,3	—	—	1,1160	1,1102	1,1062	1,1002

Die bei noch höheren Temperaturen ausgeführten Messungen von Graham sind ohne Interesse, weil sich bereits zwischen 40 und 50° deutliche Grünfärbung der Lösungen zeigt; ebenso müssen die für „grüne" Lösungen mitgeteilten Werte Grahams als wertlos betrachtet werden, weil sie sich offenbar auf unvollständig modifizierte, also undefinierte Lösungen beziehen.

Nach Sprung [180]) hat eine 24proz. Lösung von $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ im violetten Zustand $d = 1{,}1619$, in modifizierter Form $d = 1{,}1486$. Favre und Valson [172]) fanden für eine Lösung von $\frac{1}{3}$ $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ im Liter (violett) $d_{15} = 1{,}0600$, (modifiziert) $d_{14,9} = 1{,}0556$.

Beim Übergang in die modifizierte Form tritt also jedenfalls eine Ausdehnung ein. Umgekehrt findet bei Umwandlung der grünen in die violette Lösung Kontraktion statt (Colson [481])), so daß also die Dichte der grünen Lösungen zwischen der der violetten und modifizierten zu liegen scheint.

Innere Reibung. Für eine Lösung mit 24 Proz. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ bestimmte Sprung [180]) die Ausströmungsgeschwindigkeit im Vergleich mit Wasser:

Temperatur	Ausströmungsgeschwindigkeit in Sekunden: Wasser	violette Sulfatlösung	modifizierte Sulfatlösung	Verhältnis $\frac{\text{Modifiziert}}{\text{Violett}} \cdot 100$
10°	506,3	1461	990,9	67,70
20°	390,3	1093,7	740,9	67,77
30°	313,5	843,3	579,7	68,74
40°	258,5	666,6	471,9	70,79
50°	219	595,3	402	75,72

Die absolute Zähigkeit η (Viskosität, Koeffizient der inneren Reibung) violetter Chromisulfatlösungen bestimmte Graham [1232]) für ein großes Temperatur- und Konzentrationsgebiet:

Mole $Cr_2(SO_4)_3$ im Liter	Gramm $Cr_2(SO_4)_3$ im Liter	Zähigkeit: $\eta \times 10^3$ bei 10°	20°	25°	30°	40°	50°
0,0501	19,64	15,77	11,98	10,62	9,55	7,76	6,40
0,1024	40,14	—	12,0	10,65	9,53	7,74	6,43
0,1617	63,39	18,15	13,55	12,02	10,76	8,74	7,87
0,2137	83,77	20,28	15,39	13,96	12,06	9,75	7,95
0,3221	126,3	27,05	20,72	18,27	16,21	13,01	10,41

Die Werte Grahams für höhere Temperaturen und für grüne Lösungen sind aus den oben angeführten Gründen bedeutungslos.

Gefrierpunkte. Für violette Lösungen liegen die folgenden Bestimmungen vor:

Mol/l	Gramm anhydr. Salz in 100 ccm Lösung	Gefrierpunkt	Molare Gefrierpunktserniedrigung	Autor
0,025	0,9815	— 0,121 °	4,8 °	Jones u. Mackay [326])
0,050	1,963	— 0,230 °	4,6 °	"
0,083		— 0,340 °		Denham [520]) "
0,100	3,926	— 0,417 °	4,2 °	Jones u. Mackay
0,100		— 0,415 °		Colson [481])
0,200		— 0,84 °		"
0,250	9,815	— 1,029 °	4,12 °	Jones u. Mackay.

Für die verdünnteste Lösung ist der Faktor i = 4,8 : 1,85 = 2,5, so daß auf eine nur mäßige Dissoziation zu schließen ist, da bei völligem Zerfall 5 Ionen auf 1 Mol zu erwarten wären.

Für eine 0,083 n modifizierte Lösung fand Denham [520]) den Gefrierpunkt — 0,420 °, während Colson [481]) (nach sehr schnellem Abkühlen) für eine 0,1 n Lösung —0,45 °, für eine 0,2 n Lösung —0,85 ° feststellte.

Die Gefrierpunktserniedrigung (Δ) molar-normaler Schwefelsäure durch Chromisulfat hat Denham [520]) festgestellt:

1 Mol $Cr_2(SO_4)_3$ in v l molar-norm. H_2SO_4	Δ der blauen Lösung	Δ der modifizierten Lösung	
8	0,769 °	0,554 °	Gefrierpunkt der
12	0,539 °	0,380 °	molar-norm.
24	0,223 °	0,184 °	Schwefelsäure =
32	0,205 °	0,169 °	— 3,156 °.

Während also in reinen modifizierten Lösungen von Chromisulfat der Gefrierpunkt tiefer liegt als in den violetten, scheint — wenn die Hydrolyse durch Schwefelsäure verhindert wird — das scheinbare Molekulargewicht des modifizierten Sulfates größer zu sein als das des violetten.

Für eine 0,05 n $Cr_2(SO_4)_3$-Lösung mit 250 g Rohrzucker im Liter fanden Richards und Bonnet [449]) im violetten und im modifizierten Zustand dieselbe Gefrierpunktserniedrigung von 0,30 ° gegenüber der reinen Zuckerlösung. Weitere Messungen der Gefrierpunkte von Chromisulfat-Rohrzuckerlösungen finden sich bei Graham [1232]).

Beim Absättigen der violetten und modifizierten Lösungen mit Chromihydroxyd wird die Gefrierpunktsdepression vermindert [449, 529]). Eine $^1/_{12}$ norm. Lösung (violett) hatte nach Absättigen mit Hydroxyd Δ = 0,335 °, eine ebenso behandelte modifizierte Lösung Δ = 0,268 ° (Denham [529])).

Für die frisch aus festen grünen Sulfaten in der Kälte (unter 15 °) hergestellten Lösungen fand Colson [481, 1195]) sehr geringe Gefrierpunktserniedrigungen, die aber schnell anstiegen:

Zeit nach dem Auflösen in Stunden	Gefrierpunktsänderungen grüner Chromisulfatlösungen		
	0,1 n A *)	0,2 n B **)	0,2 n A *)
0	— 0,21 °	— 0,53 °	—
1	—	—	— 0,54 °
3	— 0,33 °	— 0,62 °	— 0,57 °
6	— 0,38 °	— 0,71 °	— 0,61 °
18	—	— 0,77 °	— 0,75 °
24	— 0,415 °	—	—
48	—	— 0,80 °	— 0,80 °
70	—	— 0,81 °	— 0,82 °

*) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot aq$ (grün) hergestellt durch Trocknen von violettem Salz bei 90 °.
**) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot aq$ (grün) hergestellt durch Eindampfen einer grünen Lösung im Vakuum in der Kälte.

Die Endwerte stimmen also fast mit denen violetter Lösungen überein.

Elektrisches Leitvermögen. Für die violette Lösung sind mehrere Bestimmungen ausgeführt, die in der folgenden Tabelle vereinigt sind. Aus der graphischen Darstellung dieser Werte sieht man, daß die Übereinstimmung recht mangelhaft ist, was wahrscheinlich dadurch bedingt wird, daß nicht ganz frische Lösungen benutzt wurden. Es ist nicht zu entscheiden, welchen Zahlen der Vorzug zu geben ist.

l/Mol	Molares Leitvermögen in rec. Ohm		Autor
	bei 25 °		
192	404,4		Walden, zitiert nach Kohlrausch-Holborn.
384	469,8		
768	544,2		
1536	630,0		
3072	715,8		
6144	768,6		
		bei 1 °	Gubser, Diss. Zürich 1900[409]. (Auf Ohm umgerechnet.)
250,17	335,1	180,9	
500,34	421,1	219,4	
1000,68	524,2	265,4	
2001,14	651,6	322,5	
		bei 15 °	Jones u. Mackay[326]. (Auf Ohm umgerechnet.)
3	100,1	—	
4	114,0	91,62	
10	147,8	—	
20	172,9	140,6	
40	202,7	—	
200	306,3	247,9	
400	368,3	—	
2000	593,3	—	
4000	713,4	—	

Ferner liegen noch die folgenden Messungen des molaren Leitvermögens (μ) von Winston und Jones[1187]) vor, bei denen violettes Chromisulfat benutzt wurde (umgerechnet auf rec. Ohm):

Temp.	l/Mol =	4	8	32	128	512	1024	4096
0°	μ =	61,8	82,7	128,2	180,0	229,1	256	335,5
12,5°	μ =	83,5	110,1	168,8	240,0	311,6	351,2	474
25°	μ =	106	138,6	210,0	301,5	400,5	489	636
35°	μ =	123,9	160,9	245,3	360,5	502	598	859

Bei den Messungen des Leitvermögens für 35°, 50° und 65° von Shaeffer und Jones [1264]) fehlen alle Angaben, die verbürgen, daß im Hinblick auf die große Umwandlungsgeschwindigkeit bei so hohen Temperaturen wirklich noch unveränderte violette Lösungen vorlagen.

Mitgeteilt seien ferner noch die folgenden beiden Messungsreihen des molaren Leitvermögens von violettem Chromisulfat von Graham [1232]) (wohl in Ohm):

l/Mol	Gramm $Cr_2(SO_4)_3$ im Liter	Molares Leitvermögen bei: 10°	20°	25°	30°	40°	50°*)
19,964	29,31	111,0	131,5	143,5	154,18	178,7	189,3
9,765	40,14	92,52	116,05	126,13	137,15	155,9	171,6
6,180	63,39	88,47	109,3	118,9	128,0	145,3	159,9
4,680	83,77	72,18	93,21	101,2	110,6	125,7	137,6

*) Die im Original angeführten Werte für noch höhere Temperaturen sind fortgelassen, weil schon zwischen 40° und 50° die Lösungen sich grün färben.

l/Mol =	16	32	64	128	256	512	1024
$\mu_{0°}$ =	85,37	100,0	117,7	139,2	166,6	194,2	232,2
$\mu_{25°}$ =	151,5	177,1	211,8	255,0	310,2	379,5	476,9

Die beiden Messungsreihen schließen sich nicht gut aneinander an; auffällig ist der sehr große Unterschied gegenüber den oben mitgeteilten Zahlen von Winston und Jones.

Für das molare Leitvermögen modifizierter Chromisulfatlösungen (hergestellt durch einstündiges Erhitzen violetter Lösungen auf 100°) fand Graham [1232]):

l/Mol =	16	32	64	128	256	512	1024
$\mu_{0°}$ =	168,1	187,7	211,2	233,2	255,2	270,8	282,1
$\mu_{25°}$ =	245,7	285,2	336,5	390,4	450,7	515,0	568,5

Zahlreiche weitere Messungen an grünen Lösungen, die Graham anführt, sind wertlos, weil sie sich offenbar auf nur teilweise modifizierte Lösungen beziehen und nur das Anwachsen des Leitvermögens bei der Bildung des grünen Sulfats zeigen.

Für höhere Temperaturen ist das molare Leitvermögen modifizierter Chromisulfatlösungen (über deren Herstellung alle Angaben fehlen) von Hosford und Jones [1193]) bestimmt worden.

Auch Whitney[316a]) fand für die modifizierte Lösung ein höheres Leitvermögen als für die violette: $^1/_{30}$ norm. $Cr_2(SO_4)_3$ hatte im violetten Zustande das spezifische Leitvermögen $\varkappa = 1{,}489 \times 10^{-3}$ und in modifizierter Form $\varkappa = 1{,}927 \times 10^{-3}$.

Während die violette Lösung durch steigende Zusätze von Natrium-

hydroxyd ihr Leitvermögen relativ wenig ändert, wird bei der modifizierten Lösung das Leitvermögen in derselben Weise sehr erheblich beeinflußt, und zwar sinkt es bei steigendem Natriumhydroxydzusatz bis zu einem scharfen Minimum und nimmt dann wieder zu. Bei 25° wird dies Minimum für eine $^1/_{30}$ äquivalent-norm. Lösung bei einer Natriumhydroxydkonzentration erreicht, die $^1/_6$ der gesamten vorhandenen SO_4-Menge äquivalent ist. $Ba(OH)_2$ verhält sich wie NaOH; das Minimum fand sich in diesem Falle jedoch an der Stelle, wo die $^1/_3$ der Gesamtschwefelsäure äquivalente $Ba(OH)_2$-Menge zugesetzt war. Da nun Verminderung des Leitvermögens bei Zusatz von OH'-Ionen auf Verschwinden von H·-Ionen schließen läßt, so muß nach diesen Versuchen $^1/_6$ der Gesamtschwefelsäure im freien Zustande vorhanden sein (Whitney[316a]). Vgl. jedoch den folgenden Abschnitt.

Auch Colson[481]) hat die Leitfähigkeit einiger Lösungen ermittelt.

Hydrolyse. Für die violetten Chromisulfatlösungen hat Denham[529]) den Hydrolysengrad durch Messung der Potentiale von Wasserstoffelektroden in dem Elemente $H_2 \mid Cr_2(SO_4)_3$-lsg. (blau) $\parallel NH_4NO_3 \mid$ Kalomelelektrode bestimmt, wobei sich folgende Werte für 25° ergaben (100 x = prozentischer Hydrolysengrad; ε_h = Potential der Wasserstoffelektrode, umgerechnet auf den Wasserstoffnullpunkt):

l/Mol	ε_h	$[H\cdot] \times 10^2$	100 x	$K \times 10^4$
6	— 0,1417	0,396	1,19	0,24
8	— 0,1444	0,357	1,42	0,26
12	— 0,1519	0,266	1,59	0,21
16	— 0,1533	0,252	2,02	0,26
32	— 0,1604	0,191	3,05	0,30
64	— 0,1713	0,125	4,00	0,26
100	— 0,1619	0,167	8,31	(0,75)
128	— 0,1653	0,158	10,10	(0,88)
				0,25

Die Hydrolysen-Konstante $K = \frac{[Cr(SO_4)OH]\,[H\cdot]}{[Cr(SO_4)\cdot]}$ ist berechnet unter Annahme der einstufigen Hydrolyse

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2Cr(SO_4)OH + H_2SO_4 \text{ oder}$$
$$Cr(SO_4)\cdot + H_2O \rightleftarrows Cr(SO_4)OH + H\cdot,$$

welche die beste Konstanz liefert. Das starke Ansteigen der Konstante bei den höchsten Verdünnungen läßt darauf schließen, daß dort die zweite Stufe der Hydrolyse $Cr_2(SO_4)\cdots + 4H_2O \rightleftarrows Cr_2(SO_4)(OH)_4 + 4H\cdot$ einsetzt, wofür sich $K_2 = \frac{[H\cdot]^4 \cdot [Cr_2(SO_4)(OH)_4]}{[Cr_2(SO_4)\cdots]} = 0{,}129 \times 10^{-14}$ berechnet.

Aus den oben (S. 141) angeführten Leitfähigkeitswerten hat Graham[1232]) nach dem Verfahren von Ley (Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 193) die folgenden prozentischen Hydrolysengrade (100 x) für 25° berechnet:

l/Mol =	32	64	128	256	512	1024
100 x =	1,78	3,19	4,76	8,08	16,24	33,98

Diese Werte sind niedriger als Denhams Zahlen.

Weiteren Aufschluß über die Hydrolyse der Chromisulfatlösungen versuchte derselbe Autor dadurch zu erhalten, daß er ihr Inversionsvermögen für Rohrzuckerlösungen bei 30° (bestimmt aus Gefrierpunktsmessungen) ermittelte; er fand für violettes Chromisulfat bei 5 l/Mol 2,21 Proz., bei 10 l/Mol

2,28 Proz. Hydrolyse; doch zeigen die „Inversionskonstanten" durchweg einen starken „Gang", und bei der Veränderlichkeit der Chromisalzlösungen erscheint im Hinblick auf die notwendige Dauer der Versuche dies Verfahren von vornherein wenig aussichtsreich.

Nach Powarnin[1156]) wird Chromisulfat in verdünnten Lösungen stärker hydrolysiert als Aluminiumsulfat; die Hydrolyse wird durch SO_4''- und Cl'-ionen vermindert, aber auch durch Alkohol und Formaldehyd.

Für die modifizierte Lösung fand Recoura durch thermische Versuche (s. S. 145), daß in einer etwa $^1/_{12}$ molaren Chromisulfatlösung etwa $^1/_6$ der Gesamtsäure frei vorhanden ist. Dieser Befund, den Whitney aus Leitfähigkeitsbestimmungen (s. S. 142) bestätigte, ist für die Auffassung der modifizierten Lösungen sehr wichtig geworden; allein quantitativ sind diese Messungen, welche Recoura zur Annahme einer vollständig im Sinne der Gleichung $2\,Cr_2(SO_4)_3 + H_2O \rightarrow Cr_4O(SO_4)_5 + H_2SO_4$ verlaufenden Reaktion führten, nicht einwandfrei, da durch den Alkalizusatz eine Verschiebung des Gleichgewichtes bedingt wird. Denham[529]) hat nach der ganz einwandfreien elektrochemischen Methode (s. S. 142) in einem größeren Konzentrationsbereich für die modifizierten Lösungen bei 25° die Wasserstoffionen-Konzentration gemessen und daraus den Hydrolysengrad x berechnet:

l/Mol $Cr_2(SO_4)_3$	ε_h	$[H^\cdot]$	100 x*)	K**)
6	— 0,0538	0,1236	37,1	0,18
8	— 0,0589	0,1005	40,2	0,21
12	— 0,0673	0,07233	43,4	0,24
16	— 0,0740	0,05572	44,6	0,23
20	— 0,0751	0,05333	50,2	
32	— 0,0871	0,03342	53,4	
64	— 0,0968	0,02286	72,9	
100	— 0,1043	0,01706	85,3	
128	— 0,1095	0,01393	88,8	

*) Berechnet unter Annahme der Reaktion:

$$[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2 + 4\,H_2O \rightleftarrows [Cr_4(SO_4)_4](OH)_4 + 2\,H_2SO_4,$$

wo dann l/Mol zu verdoppeln ist, oder nach der Reaktion

$$Cr(SO_4)^\cdot + H_2O \rightleftarrows Cr(SO_4)OH + H^\cdot,$$

wo dann l/Mol zu halbieren ist.

**) Berechnet für einstufige Hydrolyse zu $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)(OH)_2$, wo dann l/Mol und x zu verdoppeln sind.

Graham[1232]) berechnete aus seinen oben angegebenen Leitfähigkeitswerten für modifizierte Chromsulfatlösungen (hergestellt durch einstündiges Erhitzen violetter Lösungen auf 100°) für 25° die folgenden prozentischen Hydrolysengrade (100 x):

l/Mol =	16	32	64	128	256	512	1024
100 x =	17,02	22,04	27,68	33,42	40,74	51,10	60,49

Auch diese Zahlen sind wesentlich niedriger als die von Denham gefundenen.

Nach der Inversionsmethode (s. oben) fand Graham[1232]) bei 30° für 5 l/Mol 8,39 Proz., für 10 l/Mol 6,84 Proz. Hydrolyse; doch sind diese Zahlen wohl kaum zuverlässig.

Jedenfalls ergibt sich aus diesen Messungen zunächst, daß in den modifizierten Lösungen sehr viel höhere Wasserstoffionen-Konzentrationen vorhanden sind, als in den violetten, daß jedoch keineswegs, wie Recoura annahm, ein

konstanter Bruchteil der vorhandenen Säure, unabhängig von der Konzentration, hydrolytisch abgespalten ist. Denhams Ableitung der Natur der hydrolytischen Reaktion aus den gemessenen Wassserstoffionen-Konzentrationen ist nicht frei von Willkür; unter Annahme einer Verbindung $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)_2$ in der modifizierten Lösung fand er die oben unter K angegebene „Hydrolysenkonstante" für eine einstufige Hydrolyse zu $[Cr_4(SO_4)_4](SO_4)(OH)_2$ bei den Verdünnungen 6 bis 16 l/Mol. Wahrscheinlich werden sich die Versuchergebnisse jedoch auch anders deuten lassen.

Verhalten gegen Indikatoren. Nach Venable und Miller[338]) reagieren violette und modifizierte Lösungen — wie ja aus der bedeutenden Hydrolyse ohne weiteres folgt — sauer gegen Indikatoren. Bei gleicher Konzentration verbrauchen beide Formen der Lösung bis zum Auftreten des ersten Niederschlages gleichviel Ammoniak[338]), was sich auch leicht daraus ergibt, daß Alkali in geringer Menge schon die violette Lösung in die modifizierte überführt[316b]).

Dialyse. Während bei der Dialyse der violetten Lösung der durch Pergamentpapier durchgehende und der zurückbleibende Teil ihrer Zusammensetzung nach gleich sind, zeigt sich bei der modifizierten Lösung ein Unterschied, indem die dialysierte Lösung relativ mehr, die zurückbleibende relativ weniger Säure enthält als das normale Salz. Dies wichtige Ergebnis der Versuche Doyer van Cleeffs[208]) wurde bestätigt durch Richards und Bonnet[449]):

	Atomverhältnis $Cr : SO_4$	
	im diffundierten Teil	im zurückbleibenden Teil
Violette Lösung	2 : 2,95	2 : 2,99
Modifizierte Lösung	2 : 4,09	2 : 2,82

Verhalten bei der elektrischen Überführung. Beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch eine violette Chromisulfatlösung wandert das Chrom normal zur Kathode. In einer modifizierten Lösung geht jedoch dem Chrom das schneller wandernde $H^{\cdot}$-Ion voraus (Whitney[316b])). Richards und Bonnet[449]) sowie Denham[529]) fanden, daß in modifizierten Lösungen zur Anode überhaupt kein Chrom übergeführt wird, daß also in der Lösung jedenfalls kein saurer Komplex sein kann. Die ersten Verfasser schlossen aus ihren Überführungsversuchen, daß jeder „basische" Chromkomplex in der modifizierten Lösung nur eine positive Ladung trägt und daß seine elektrolytische Beweglichkeit etwa 41 sei ($SO_4'' = 70$).

Verhalten gegen Alkohol (Säureentziehung). Aus violetter Lösung wird das Chromsulfat unverändert ausgefällt; bleibt aber die Lösung bei 30° 24 Stunden stehen, so tritt — ohne daß Farbänderung erfolgt wäre — keine Fällung mehr ein (Wyrouboff[428])). Aus modifizierten Lösungen schlägt Alkohol einen grünen Sirup nieder (Traube[26])). Bei der erschöpfenden Behandlung der modifizierten Lösung mit Alkohol und Äther erhielten Richards und Bonnet[449]) immer basischere Produkte und schließlich nach zwölfmaliger Extraktion einen Rückstand der Zusammensetzung $Cr(OH)SO_4$, indem das Alkohol-Äthergemisch hauptsächlich freie Säure aufnimmt. In der

Hitze löst die modifizierte Lösung*) noch so viel $Cr(OH)_3$, daß das Verhältnis in der Lösung gleichfalls der Formel $Cr(SO_4)OH$ entspricht, doch bleibt die Flüssigkeit stark sauer und besitzt die Fähigkeit, in der Kälte noch weiteres Hydroxyd aufzulösen, bis das Verhältnis $Cr:SO_4$ etwa 5:4 geworden ist[449]). (Siehe auch „Basische Chromisulfate" S. 151.)

Thermisches Verhalten. Beim Übergang von 1 Mol gelöstem grünen Sulfat (nach Recoura bereitet, s. S. 135) in die modifizierte Lösung werden + 4200 cal entwickelt, bei Umwandlung in die violette Lösung dagegen + 23150 cal, so daß der Übergang der modifizierten in die violette Lösung + 18950 cal für 1 Mol entspricht.

Bei Zusatz von 1 Mol NaOH (gelöst) zu 1 Mol $Cr_2(SO_4)_3$ in modifizierter Lösung (Verdünnung etwa 12 l) fand Recoura[306]) eine Wärmeentwicklung von 15610 cal, während weitere Zusätze von Natriumhydroxyd nur noch geringe Wärmeentwicklungen bedingten. Da nun 1 NaOH gerade $^1/_6$ der Gesamtsäure neutralisiert und da $^1/_2$ H_2SO_4 (in 12 l) + NaOH (in 2 l) + 15630 cal entwickeln, so konnte er schließen, daß ungefähr $^1/_6$ der Gesamtsäure in freiem Zustande vorhanden war**). In ähnlicher Weise fand Colson[481]): $Cr_2(SO_4)_3$ (in modifizierter Lösung) + $^1/_2$ $Ba(OH)_2$ entwickelt 18750 cal, während $^1/_2$ H_2SO_4 + $^1/_2$ $Ba(OH)_2$ 18500 cal geben.

Für grüne Chromisulfatlösungen, die charakterisiert werden durch die relative Menge des durch $Ba^{\cdot\cdot}$ fällbaren Sulfatrestes, fand Colson[481]) folgende Wärmetönungen:

$Cr_2(SO_4)_3$ [grün, gelöst, kein SO_4 fällbar] + 6 KOH entwickeln 61050 cal; daher Neutralisationswärme des gefällten Hydroxydes mit $3H_2SO_4$ = + 33120***).

$Cr_2(SO_4)_3$ [grün, gelöst, $^1/_3$ des SO_4 durch $Ba^{\cdot\cdot}$ fällbar] + 6 KOH entwickeln 57600 cal; daher Neutralisationswärme des gefällten Hydroxydes mit Schwefelsäure = + 36600 cal.

$Cr_2(SO_4)_3$ [grün, gelöst, nicht ganz einheitlich, $^2/_3$ des SO_4 durch $Ba^{\cdot\cdot}$ fällbar] + 6 KOH entwickeln etwa 43500 cal.

Über die Wärmetönungen mit $BaCl_2$ siehe S. 146.

Katalytische Wirkungen. Die violetten Chromisulfatlösungen katalysieren die Spaltung von Methylacetat nicht in meßbarem Umfange, die modifizierten Lösungen haben dagegen eine sehr erhebliche Wirkung, und zwar fand Whitney[316a]) folgende Geschwindigkeitskonstanten:

Katalysierende Lösung	k****) (im Mittel)
Modifizierte Lösung von 1 $Cr_2(SO_4)_3$ in 11,98 l	0,000113
$^1/_2$ H_2SO_4 in 11,98 l	0,000156
$^1/_2$ H_2SO_4 + 1 $Cr_2(SO_4)_3$ (viol.) in 11,98 l	0,000120
$^1/_2$ H_2SO_4 + $^1/_6$ $Cr_2(SO_4)_3$ (viol.) in 11,98 l	0,000145

Die Katalyse verläuft also in der modifizierten Lösung ungefähr ebenso,

*) Die violette Lösung wird durch Chromihydroxyd sofort grün.

**) Dies trifft nur für bestimmte Konzentrationen zu (s. S. 143).

***) H_2SO_4 + 2 KOH gibt + 31400 cal.

****) $k = \frac{\log A - \log (A - a)}{t}$. A ist die zur Titration der Essigsäure nach Beendigung der Katalyse verbrauchte Gesamtmenge Alkali in ccm; a die nach t Minuten verbrauchte Menge.

wie in einer gleichkonzentrierten Chromisalzlösung, die $^1/_6$ der Gesamtmenge an freier Säure enthält.

Eine Rohrzuckerlösung (250 g im l) wird von einer $^1/_4$-normalen violetten Chromisulfatlösung nur ziemlich langsam invertiert. Etwa zwölfmal so stark ist die Inversionswirkung einer gleich konzentrierten modifizierten Lösung. Aus dem Vergleich mit der Wirkung von Salzsäure ließ sich schließen, daß die modifizierte $^1/_4$-normale Lösung (bei 17°) etwa ebensoviel H·-Ionen enthält, wie eine 0,133 normale HCl-lösung; hiernach würde auf 3,7 Chromatome 1 Ion H· kommen (Richards und Bonnet[449]).

Graham[1232]) fand bei 30° mit violetten und frisch modifizierten Chromisulfatlösungen die folgenden Inversionskonstanten des Rohrzuckers (k):

Mol $Cr_2(SO_4)_3$ in 1 l	k violette Lösung	k modifizierte Lösung
0,2	0,00906	0,0344
0,1	0,00467	0,0140
0,11 n H_2SO_4		0,028

Fällbarkeit des Sulfatrestes. Favre und Valson[165]) zeigten zuerst, daß aus den violetten Chromisulfatlösungen das gesamte Sulfat durch Ba·· sofort fällbar ist. Hierbei werden nach Colson[481]) für jedes SO_4'' 6650 cal entwickelt (Gesamtwärmetönung + 19950 cal; $H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$ + 9500 cal). Aus der modifizierten Lösung wird nach Favre und Valson[165]) durch Ba·· in der Kälte sogleich nur $^1/_3$ des Gesamtsulfats gefällt, so daß demnach $^2/_3$ komplex gebunden sind. Sehr deutlich geht dies aus den thermischen Werten Colsons[481]) hervor:

$Cr_2(SO_4)_3$ [modifiz. Lösung] gibt mit $^1/_2$ $BaCl_2$ 7200 cal für 1 $BaCl_2$
" " " " " weiterem $^1/_2$ " 7060 " " "
" " " " " " $^1/_2$ " 150 " " "

Nachdem also $^1/_3$ der Schwefelsäure ausgefällt ist, tritt nur noch eine sehr kleine Wärmetönung auf.

In einer älteren grünen Chromisulfatlösung (keine modifizierte Lösung!) entwickelte 1 Mol $BaCl_2$ 7100 cal, 2 Mole $BaCl_2$ 14100 cal und 3 Mole $BaCl_2$ 14700 cal; ein Beweis, daß in dieser Lösung $^2/_3$ der Gesamtschwefelsäure fällbar waren (Colson[481])).

Die frische Lösung des grünen Recouraschen Sulfates $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ in Eiswasser gibt überhaupt nicht die SO_4''-reaktion; erst nach etwa 24 Stunden gibt Ba·· eine Fällung, deren Menge noch längere Zeit zunimmt (Kling, Florentin, Huchet[1321])). (Siehe hierzu die Fig. 8, S. 150.)

Konstitution der normalen Chromisulfate. Über das Wesen der Umwandlung in Chromisulfatlösungen und über die in diesen enthaltenen Verbindungen sind zahlreiche Ansichten geäußert worden, die bereits in den vorstehenden Abschnitten (vgl. besonders S. 65ff.) z. T. mitgeteilt worden sind; hier soll auf jede kritische Besprechung verzichtet und nur eine bestimmte Anschauung vorgetragen werden, die mit den heute bekannten Tatsachen völlig im Einklang, aber auch nur wenig spezialisiert ist. Die Begründung dieser Anschauung findet sich zum Teil erst im folgenden Abschnitt.

Aus allen Eigenschaften der Chromisulfatlösungen ergibt sich, daß das violette Salz sich in Lösung wie ein vollständig normal dissoziierendes Sulfat verhält, daß dagegen in den grünen und den modifizierten Lösungen einerseits Sulfat und Chrom zum Teil nicht ihre normalen Reaktionen zeigen, andererseits beträchtliche Mengen freier H·-ionen vorhanden sind. Demnach ist die Umwandlung der violetten in die grüne oder die modifizierte Lösung charakterisiert durch die Bildung von Chromischwefelsäurekomplexen, die weitgehender Hydrolyse unterliegen. Nachdem bei den Chromichloriden die Wernersche Vorstellungsweise so entschiedene Erfolge zu verzeichnen gehabt hat, erscheint auch bei den Sulfaten ihre Anwendung berechtigt. Ausgehend von der normal dissoziierenden Verbindung läßt sich (vgl. S. 87) die folgende, zunächst hypothetische Reihe von Sulfaten aufstellen:

1. $\left[Cr_2(H_2O)_{12}\right]^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3$ 2. $\left[Cr_2^{SO_4}(H_2O)_{11}\right]^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_2$ 3. $\left[Cr_2(H_2O)_{10}(SO_4)\right]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_2$

4. $\left[Cr_2^{SO_4}(H_2O)_9(SO_4)\right]^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4)$ 5. $\left[Cr_2(H_2O)_8(SO_4)_2\right]SO_4$ 6. $\left[Cr_2^{SO_4}(H_2O)_7(SO_4)_2\right]^{\cdot\cdot}$

7. $\left[Cr_2(H_2O)_6(SO_4)_3\right]$.

Die Fortsetzung dieser Reihe würde nicht mehr den normalen Sulfaten, sondern den Doppelsulfaten angehören und kommt hier demnach nicht in Betracht.

Von diesen Konstitutionsformeln gehört nun nach allen oben angeführten konstanten Eigenschaften der violetten Lösungen Nr. 1 sicher dem normal dissoziierenden, mäßig hydrolysierten violetten Sulfat an, wobei es — ebenso wie bei allen anderen Verbindungen — frei bleibt, noch bestimmtere Annahmen über den Wassergehalt zu machen. Mit einiger Sicherheit kann man noch die Formel 7 dem grünen Recouraschen Sulfat (S. 135) zuteilen, welches weder Cr···- noch SO_4''-reaktionen zeigt und einen Wassergehalt von nicht unter 6 Molen besitzt. Colson[481]) glaubt ferner noch aus Lösungen mit entsprechenden Eigenschaften, die den Formeln 3 und 5 entsprechenden Produkte hergestellt zu haben, wofür aber keinerlei bindende Beweise vorliegen*); für die den übrigen Formeln entsprechenden Verbindungen fehlt sogar noch jede Andeutung. Unabhängig aber von der Isolierung der festen Stoffe bringen die Formeln die offenbar vorhandene sehr wechselnde Komplexbildung gut zum Ausdruck.

Die in den modifizierten Lösungen vorhandenen großen Mengen hydrolytisch abgespaltener freier Säure bedingen nun auch das Auftreten gelöster basischer Sulfate als Produkte der Hydrolyse. Geht man von den oben angeführten Formeln aus, so lassen sich zwei verschiedene Typen dieser Hydrolysenprodukte aufstellen, nämlich

$$\left[Cr_2(H_2O)_m(SO_4)_n\right]^{(SO_4)_q}_{(OH)_p} \text{ und } \left[Cr_2(H_2O)_m(OH)_p(SO_4)_n\right](SO_4)_q^{**}),$$

je nachdem nur extraradikale oder nur intraradikale SO_4''-reste durch OH'

*) Siehe S. 136.

**) Zwischen den Zahlen m, n, p, q bestehen natürlich bestimmte Gleichungen, z. B. $n + q = 3$ usw.; auch können einzelne Größen = 0 werden.

ersetzt sind. Natürlich ist auch noch ein „gemischter Typus" möglich, und man erkennt ohne weiteres, daß sich die Formeln für eine große Zahl verschiedener Verbindungen aufstellen lassen, die alle in den Chromisulfatlösungen enthalten sein können. Damit sind die Möglichkeiten aber noch nicht erschöpft, da ja auch die Vereinigung mehrerer Molekeln in Betracht zu ziehen ist. Colson[481]) nimmt sogar an, daß alle festen grünen Sulfate als „Polymere" zu betrachten sind, die erst in Lösung zerfallen. — Wegen ihrer historischen Wichtigkeit verdient die Verbindung $[Cr_4(H_2O)n(OH)_2(SO_4)_4]SO_4$ hervorgehoben zu werden, welche Recoura, Whitney, Colson und andere als Hauptbestandteil der modifizierten Lösung betrachtet haben, was jedoch nach den obigen Ausführungen unter „Hydrolyse" nicht mehr zulässig ist.

Zusammenfassend kann man also sagen: Abgesehen von zwei festen Stoffen, denen bestimmte Konstitutionsformeln zuzuschreiben sind, können nach den bekannten wesentlichen Eigenschaften der grünen und der modifizierten Chromisulfatlösungen in diesen so viele verschiedenartige Verbindungsformen nebeneinander vorhanden sein, daß es zur Zeit nicht möglich ist, aus den vorliegenden physikalisch-chemischen Messungen die Natur der tatsächlich auftretenden Stoffe, deren Zahl vielleicht nur gering ist, mit einiger Sicherheit abzuleiten.

Gleichgewichte und Umwandlungskinetik der Chromisulfatlösungen. Gegen die hier vorgetragene Anschauung kann eingewendet werden, daß die Möglichkeit der Existenz so zahlreicher Chromisulfate nicht zu bezweifeln sei, daß tatsächlich aber immer eine bestimmte Verbindung stark vorherrsche. Diese Vorstellung hat wirklich auch fast allen Forschungen auf diesem Gebiete zugrunde gelegen, wie die Andeutungen in den vorstehenden Abschnitten hinreichend beweisen. Widerlegt wird sie dadurch, daß die — bei allen Temperaturen vor sich gehenden — Umwandlungen in den Chromisulfatlösungen nicht vollständig verlaufende Reaktionen sind, sondern daß sie — bei hinreichender Zeitdauer — in jeder Chromisulfatlösung zu einem nur von der Temperatur und der Konzentration kontinuierlich abhängigen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Chromsulfatkomplexen führen, dessen Grenzen einerseits die reinen violetten, andrerseits die reinen grünen und die vollständig modifizierten Lösungen sind. Da nun Komplexbildung und Hydrolyse in fast allen Gleichgewichtslösungen meßbar vorhanden sind, so müssen in diesen mindestens drei verschiedene Chromsulfatmolekeln nebeneinander bestehen.

In dem Bestreben, die Natur der gelösten Stoffe aufzuklären, hat man die Frage nach den quantitativen Verhältnissen der Umwandlung oder nach den sich endgültig in den Chromisulfatlösungen einstellenden Gleichgewichten in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration (und Lösungsgenossen) ziemlich unbeachtet gelassen.

Daß tatsächlich, wie oben behauptet, eine wechselseitige Umwandlung der verschiedenen Chromisulfate ineinander bei allen Temperaturen stattfindet, war früher schon aus Farbenänderungen geschlossen worden und war auch, abgesehen von den analogen Verhältnissen beim Chlorid, aus den weiterhin angeführten zahlreichen Beobachtungen über die Umwandlungen der Alaunlösungen zu schließen. Der quantitative Beweis, daß von beiden Seiten dasselbe Gleichgewicht erreicht wird, ist erst von Richards und Bonnet[449]) erbracht worden. Diese bestimmten die Inversionsgeschwindig-

keit*) von Rohrzucker durch Chromisulfatlösungen verschiedenen Alters bei 30°. Die frische sowie die durch Kochen völlig modifizierte $^1/_4$ n-Chromisulfatlösung wurde dauernd auf 30° erhitzt, und nach bestimmten Zeiten wurden je 5ccm der Lösungen mit 20ccm Zuckerlösung gemischt und dann bei 30° der Inversionsverlauf verfolgt.

Die Fig. 7 zeigt übersichtlich die Ergebnisse. Als Abszisse ist die Zeitdauer seit Beginn der Inversion, als Ordinate die jeweilige Gefrierpunktsdepression eingetragen.

Kurve H entspricht einer violetten Lösung (ganz frisch)
„ G „ „ „ „ von 5 Tagen Alter
„ C „ „ modifiz. „ „ 5 „ „
„ F „ „ viol. „ „ 12 „ „
„ D „ „ modifiz. „ „ 7 „ „
„ E „ „ viol. „ „ 29 „ „
„ E „ „ modifiz. „ „ 24 „ „

Bei 30° nimmt also die invertierende Wirkung der violetten Lösung zu, die der völlig (in der Hitze) modifizierten Lösung ab, bis sie nach 29 oder 24 Tagen identisch werden. Damit ist der Nachweis der wechselseitigen Umwandlung bei einer ziemlich niedrigen Temperatur quantitativ erbracht. Besonders lehrreich ist in dieser Beziehung auch der Vergleich der Kurven A, B und H der Figur. A ist der Inversionsverlauf mit einer 0,105 norm. HCl-lösung; B mit einer frischen, bei 50° modifizierten Lösung und H mit einer frischen violetten Lösung. B schließt sich dem Inversionsverlauf mit reiner Säure eng an; H dagegen zeigt eine übergelagerte Reaktion, nämlich zunehmende statt abnehmende Inversion — wegen der zeitlich zunehmenden Hydrolyse.

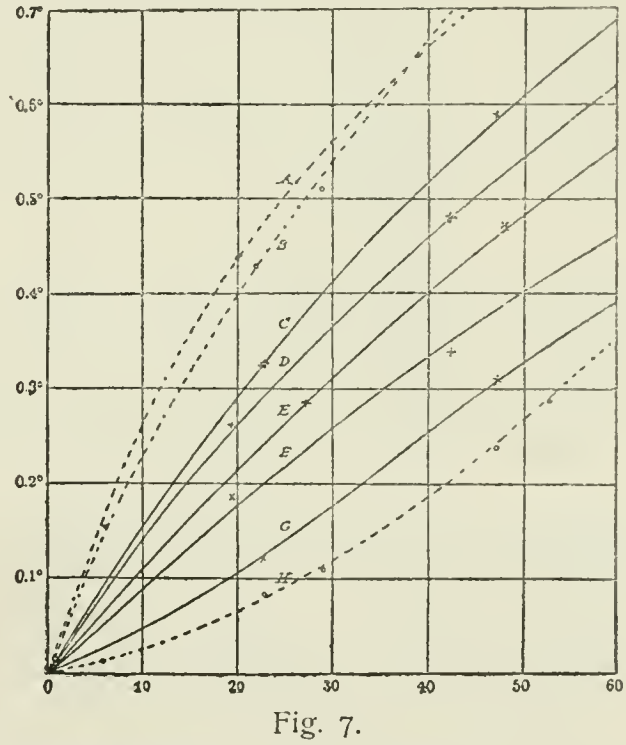


Fig. 7.
Inversionsfähigkeit von Chromisulfatlösungen.

Als quantitative Charakteristik von Gleichgewichtslösungen können einige Messungen von Richards und Bonnet[449]) gelten, welche durch Inversionsversuche fanden, daß in einer $^1/_4$ norm. Chromisulfatlösung nach Eintritt des Gleichgewichtes folgende H·-Konzentrationen vorhanden sind: bei 30° [H·] = 0,04, bei 50° = 0,10, bei 100° > 0,13.

Im übrigen lassen sich über die Gleichgewichte in Chromisulfatlösungen

*) Polarimetrisch ließ sich wegen der Chromfärbung die Zuckerspaltung nicht verfolgen; deswegen wurde die Molekelvermehrung bei der Inversion durch Feststellung der Gefrierpunkte gemessen. Voraussetzung war, daß sich während der Inversionszeit die Molekelzahl des Chromsalzes nicht oder nur unwesentlich änderte.

nur qualitative Angaben machen: Bei niedriger Temperatur herrscht das violette Salz durchaus vor; mit steigender Temperatur werden immer mehr die Verbindungen begünstigt, die komplex gebundene Schwefelsäure enthalten, doch tritt bei 100° in Lösung wohl kaum nichtdissoziiertes $[Cr_2(SO_4)_3] \cdot aq$ auf, weil eine sehr starke Hydrolyse neben der Komplexbildung einherläuft. $[Cr_2(H_2O)_8(SO_4)_2]SO_4 \cdot aq$ und dessen Hydrolysenprodukte dürfte bei hohen Temperaturen eine wichtige Rolle spielen. Diese Art der Verschiebung des Gleichgewichtes steht im Einklang damit, daß die Bildung der grünen komplexen Verbindungen Wärme absorbiert. Die Lösung von Recouras nicht dissoziiertem $[Cr_2(SO_4)_3]$ scheint bei allen Temperaturen instabil zu sein und geht freiwillig in die „modifizierte" Lösung über. Mit zunehmender Konzentration werden die grünen Chromsulfatkomplexe begünstigt.

Über die Kinetik der Umwandlungen ist quantitativ nichts bekannt, nur einige Gefrierpunktbestimmungen[449, 481] (s. S. 140) geben Andeutungen.

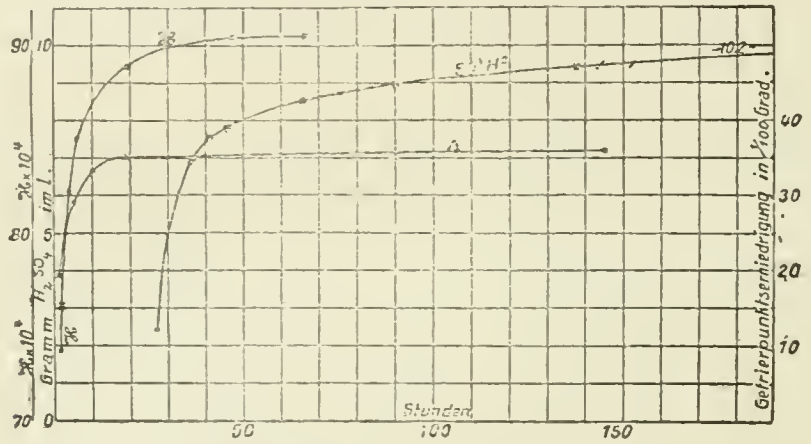


Fig. 8. Veränderung der Lösung des grünen Recouraschen Sulfats bei 0°.

Jedenfalls sind sowohl Komplexbildung und Hydrolyse wie ihre Umkehrungen langsam — bei mittleren Temperaturen aber bereits meßbar — verlaufende Reaktionen. Bei 100° erfolgt die Bildung der modifizierten Lösung jedenfalls schon innerhalb weniger Minuten, während ihre Rückverwandlung in die violette Form bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit beansprucht.

Wie verwickelt die Umwandlungsvorgänge verlaufen, zeigen einige Messungsreihen von Kling, Florentin und Huchet[1321], die in der Fig. 8 wiedergegeben sind. (Die Zahlenwerte sind nicht mitgeteilt.) Die Kurven zeigen die zeitlichen Änderungen des Leitvermögens ($\varkappa$), des Gefrierpunktes (Δ) und der durch $Ba^{\cdot\cdot}$ fällbaren SO_4''-mengen (SO_4H_2) einer frisch hergestellten Lösung des grünen Recouraschen Sulfates $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ in Eiswasser. Während $\varkappa$ und Δ anfänglich — noch bevor überhaupt SO_4'' nachweisbar wird — rasch wachsen, dann aber bald ziemlich konstant werden, nimmt die Menge der durch $Ba^{\cdot\cdot}$ fällbaren SO_4''-ionen längere Zeit dauernd zu; doch zeigen alle Eigenschaften die Annäherung an einen Gleichgewichtszustand.

Basische Chromisulfate sind — mit einer Ausnahme — bisher im kristallisierten Zustande nicht erhalten worden, vielmehr außer in Lösung fest nur in Form amorpher Pulver und gummi- oder sirupartiger Massen, für deren chemische Individualität keinerlei Beweis vorliegt.

Man kommt zu grünen, amorphen basischen Sulfaten, wenn man verdünnte Lösungen von Schwefelsäure oder dem violetten Sulfat mit Chromihydroxyd absättigt und diese Lösung bei nicht zu hoher Temperatur eindampft. Andere Produkte entstehen, wenn man die basischen Lösungen durch Kochen mit viel Wasser hydrolysiert oder nach dem Konzentrieren durch Alkohol (auch unter Ätherzusatz) fällt; schließlich wurden auch als basische Sulfate die Produkte beschrieben, die aus normalen oder basischen Chromisalzlösungen durch unzureichenden Ammoniakzusatz oder andere alkalisch wirkende Stoffe gefällt werden.

Ein kristallisiertes basisches Sulfat $[Cr(OH)_2(H_2O)_4]_2SO_4$ erhielt Werner[531]) aus 20 g Chromalaun und 30 g Na_2SO_4 in 300 g Wasser durch Zusatz von 10 g Pyridin als seidenglänzendes, hellgrünes Kristallpulver, das in Wasser sehr wenig löslich ist. Mit Mineral- und organischen Säuren liefert es $[Cr(H_2O)_6]X_3$.

Als typisches Beispiel der amorphen Sulfate sei nur die „Verbindung" $CrSO_4(OH) \cdot 2H_2O$ erwähnt, die man erhält, wenn man verdünnte Schwefelsäure bis fast zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Chromihydroxyd kocht und die dunkelgrüne Lösung bei 60° eintrocknet*). Der Stoff stellt eine grüne amorphe Masse dar, die bei 100° 2 Mole Wasser verliert, bei höherer Temperatur wasserfrei wird. Sie ist leicht in wenig Wasser löslich, die Lösung gibt in größerer Verdünnung, besonders beim Kochen, Niederschläge von stärker basischen amorphen Substanzen, deren Zusammensetzung nicht konstant ist.

Es ist überflüssig, die in der älteren Literatur vorhandenen verschiedenen, z. T. höchst verwickelten Formeln der nach den oben angedeuteten Verfahren dargestellten Produkte anzuführen; für sie gilt, was auch bereits bei anderen basischen Chromverbindungen gesagt wurde: ihre chemische Individualität ist vielfach im höchsten Grade zweifelhaft, besonders weil bei diesen amorphen, kolloidartigen Stoffen die Adsorptionserscheinungen eine wesentliche, bisher nicht hinreichend beachtete Rolle spielen.

In wässeriger Lösung zeigen die basischen Salze vielfach das Verhalten komplexer Verbindungen, indem das Chrom und der Sulfatrest nur z. T. oder gar nicht fällbar sind.

Nähere Angaben über basische Chromisulfate siehe [26, 31, 62, 108, 135, 179, 481, 523]).

Saure Chromisulfate und Chromischwefelsäuren.

Verbindungen des Chroms, die mehr Schwefelsäure enthalten als das normale Sulfat, bezeichnete man früher durchweg als „saure Sulfate"; erst die Untersuchungen Recouras[306]) haben gezeigt, daß die „sauren Sulfate" zum großen Teil als komplexe „Chromisulfatschwefelsäuren" zu betrachten

*) Richards und Bonnet[449]) fanden gleichfalls, daß beim längeren Digerieren einer normalen grünen Chromsulfatlösung mit überschüssigem Chromhydroxyd bei 100° in Lösung schließlich das der Formel $CrSO_4(OH)$ entsprechende Atomverhältnis vorhanden ist; und dieselbe Zusammensetzung zeigte der Rückstand einer „modifizierten" Lösung nach vielfachem Extrahieren der Säure mit Alkohol und Äther. Trotzdem nehmen die Verfasser Anstand, die Existenz dieser Verbindung als bewiesen zu betrachten, weil die in der Hitze mit $Cr(OH)_3$ abgesättigte Lösung noch imstande ist, in der Kälte weiteres Chromhydroxyd aufzunehmen, bis schließlich das der Formel $Cr_5(SO_4)_4(OH)_7$ entsprechende Verhältnis $Cr:SO_4$ erreicht ist.

sind. Im festen Zustande sind diese Verbindungen mangelhaft charakterisiert; dagegen sind neuerdings die echten sauren Sulfate in gut kristallisiertem Zustande erhalten worden.

Saure Chromisulfate.

Wasserfreie Verbindungen.

$2Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ entsteht beim Erhitzen von Chromihydroxyd oder grünem Chromisulfat mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum beginnenden Verdampfen der Flüssigkeit. Es entsteht auch aus $K_2Cr_2O_7$ oder Chromalaun und konzentrierter Schwefelsäure, ist dann aber mehr oder weniger stark kaliumhaltig (Schrötter[31]), Traube[77]), Siewert[135])). Das Salz ist pfirsichblütrot nach Erhitzen, sonst grünlich; in Wasser ist es vollkommen unlöslich, doch neigt es zur Bildung sehr feiner Suspensionen oder kolloidaler Lösungen, die durch Elektrolyte (NH_4Cl, K_2SO_4) ausgeflockt werden (vgl. S. 155[77])). Das saure Chromisulfat gibt beim Glühen alle Schwefelsäure ab, im Wasserstoffstrom liefert es dabei ein pyrophorisches Gemenge von Cr_2O_3 und CrS*)[77]); im Schwefelwasserstoffstrom bildet sich Chromsulfid. In Säuren ist es unlöslich, durch Alkalien aber wird es mehr oder weniger zersetzt.

Ein sehr saures Sulfat $2Cr_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2SO_4$ soll nach Cross und Higgins[213]) das beim Erhitzen von CrO_3 mit H_2SO_4 entstehende wasserunlösliche Pulver sein, das auch von Alkalien nur schwierig angegriffen wird.

Wasserhaltige Verbindungen.

Weinland und Krebs[504]) haben mehrere gut charakterisierte saure Chromisulfate aufgefunden, darunter zwei Isomere (ein violettes und ein grünes); die violetten Salze bilden sich leicht aus den mit viel konzentrierter Schwefelsäure versetzten Chromalaunlösungen.

1. Violettes Salz: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot aq$ kristallisiert mit 16 oder 24 Molen Wasser.

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 16H_2O$ entsteht aus einer Lösung, die auf 1 Mol Alaun etwa 100 Mole H_2SO_4 enthält, beim Verdunsten über Schwefelsäure oder durch weiteren Schwefelsäurezusatz. Es bildet violette, vierseitige, schräg abgeschnittene Säulen, die über H_2SO_4 nicht verwittern. Wasser zersetzt es, $Ba^{\cdot\cdot}$ fällt aus der Lösung sofort die ganze Schwefelsäure. Der Gefrierpunkt der frischen wässerigen Lösung sinkt mit der Zeit, was auf langsamen Zerfall deutet; dabei bleibt aber das molekulare Leitvermögen konstant, für 1 Mol in 124,3 l bei $+ 1^0$ $\mu = 479$.

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 24H_2O$ entsteht aus stark schwefelsauren Chromalaunlösungen (15 g Alaun, 150 g H_2SO_4, 140 g H_2O) beim Abkühlen auf -15^0. Unter dem Mikroskop erscheint es in langen Tafeln, verliert über Schwefelsäure 8 Mole Wasser. Nach der Gefrierpunktsmethode ergab sich das Mol.-Gew. in sehr verdünnter Lösung zu 155, entsprechend etwa $^1/_6$ des Formelgewichts.

2. Violettes Salz: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 18H_2O$ erhält man aus Lösungen, die auf 1 Mol Chromalaun 140 Mole H_2SO_4 enthalten, oberhalb 20^0. Es bildet violette, fast rechtwinklige Blättchen, die durch Wasser zersetzt werden und leicht in das weniger saure Sulfat übergehen. Nach der Gefrierpunkts-

*) Abweichende Angaben siehe [31, 53, 190]).

methode ergab sich in sehr verdünnter Lösung 109, entsprechend etwa $^1/_9$ des Formelgewichts.

3. Grünes Salz: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4 \cdot 18H_2O$ ist isomer mit Nr. 2. Wird dieses auf 100° erhitzt, so färbt es sich (unter Wasserverlust) grün; dies grüne Salz löst sich langsam in Wasser und die Lösung liefert beim Verdunsten grüne Nädelchen der angegebenen Zusammensetzung. $Ba^{\cdot\cdot}$ fällt die wässerige Lösung nicht sogleich.

Chromisulfatschwefelsäuren.

Das grüne Chromisulfat hat nach Recoura[306]) die Fähigkeit, sich unter geeigneten Bedingungen mit 1, 2 oder 3 Molen H_2SO_4 oder Metallsulfat zu komplexen Chromisulfatschwefelsäuren oder deren Salzen zu vereinigen, wie daraus hervorgeht, daß in einer solchen Lösung durch $Ba^{\cdot\cdot}$ überhaupt keine SO_4''-ionen mehr nachweisbar sind.

Zur Darstellung der Chromisulfatschwefelsäuren im festen Zustande dampft man eine Lösung von 1 Mol grünem Chromisulfat mit 1, 2 oder 3 Molen H_2SO_4 auf dem Wasserbade trocken und erhitzt die entstehenden grünen Massen längere Zeit weiter auf 110° bis 120°. So erhält man grüne Pulver, deren Wassergehalt von der Erhitzungsdauer abhängt und die trocken völlig stabil sind und bis 170° keine Schwefelsäure verlieren. In Wasser lösen sie sich in beliebiger Menge mit schön grüner Farbe.

Je nachdem man auf 1 Mol Sulfat 1, 2 oder 3 Mole H_2SO_4 anwendet, erhält man

Chromisulfatmonoschwefelsäure $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ oder $[Cr_2(SO_4)_4]H_2 \cdot nH_2O$
Chromisulfatdischwefelsäure $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4$ „ $[Cr_2(SO_4)_5]H_4 \cdot nH_2O$
Chromisulfattrischwefelsäure $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$ „ $[Cr_2(SO_4)_6]H_6 \cdot nH_2O$,

die — ihrem weiterhin geschilderten Verhalten nach — nur durch die an zweiter Stelle angeführten Formeln bezeichnet werden dürfen*).

Die erste dieser Säuren ist zweibasisch, die zweite vierbasisch, die dritte sechsbasisch; alle sind sehr starke Säuren, wie Recoura[306]) aus den Neutralisationswärmen ihrer Lösungen (1 Mol in etwa 20 l) mit Natriumhydroxyd schließt:

$[Cr_2(SO_4)_4]H_2$ (gelöst)	+ 2NaOH	entwickelt	33300 cal
$[Cr_2(SO_4)_5]H_4$ (gelöst)	+ 4NaOH	„	2×33000 „
$[Cr_2(SO_4)_6]H_6$ (gelöst)	+ 6NaOH	„	3×32000 „
H_2SO_4	+ 2NaOH	„	30800 „

Im Sinne der Wernerschen Anschauungen sind nach Whitney[316a]) diese Verbindungen als $[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_4]H_2$, $[Cr_2(H_2O)_2(SO_4)_5]H_4$ und $[Cr_2(SO_4)_6]H_6$ zu formulieren, doch ist ihr Wassergehalt veränderlich.

Über die Salze der Chromisulfatschwefelsäuren siehe S. 156ff.

Nach der Methode ihrer Darstellung — die ihre Zusammensetzung bedingt — erscheint die Individualität der einzelnen Stoffe nur wenig gesichert, dagegen zeigen sie als Stoffklasse in Lösung ein höchst charakteristisches Verhalten.

Die grüne Lösung der Chromisulfatschwefelsäuren und ihrer Salze ist dadurch ausgezeichnet, daß sie in verdünntem Zustand weder die Reaktionen des SO_4''- noch des $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-ions zeigt. Dies gilt jedoch nur für

*) Bemerkenswert ist die Isomerie mit den soeben (S. 152) geschilderten kristallisierten sauren Sulfaten.

frische Lösungen und für milde Agentien (Natriumphosphat, Bariumchlorid). Im Laufe der Zeit, besonders schnell beim Erhitzen und unter dem Einfluß starkwirkender Mittel (z. B. NaOH) sowie in konzentrierten Lösungen treten die Ionenreaktionen auf, indem die Chromisulfatschwefelsäurekomplexe zerfallen und Rückbildung des violetten Sulfats stattfindet (Recoura[306]).

Diese reine chemischen Erfahrungen werden durch physikalische Messungen gestützt. Z. B. ermittelte Whitney[316]) das elektrische Leitvermögen von Chromisulfatschwefelsäuren in Lösungen, die in bezug auf „freie" Schwefelsäure von gleicher Konzentration waren:

Äquivalent-Leitvermögen bei 0° in rec. Ohm.

l/g-Äq.	$^1/_2 H_2SO_4$	$^1/_2[Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4]$	$^1/_4[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2SO_4]$	$^1/_6[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4]$
202	210,7	210,6	210,9	210,7
404	223,7	223,1	222,9	222,3
808	236,0	232,5	231,5	236,0
1616	245,5	241,0	240,6	244,0
3232	249,2	250,9	260,5	250,8

Die verschiedenen Säuren haben also bei gleicher H_2SO_4-Konzentration das gleiche Leitvermögen, woraus Whitney schließt, daß die Dissoziation der vier Säuren nahezu dieselbe und die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen gleich, demnach auch die Stärke der Säuren nahezu gleich ist.

Auch durch die katalytische Wirkung dieser Verbindungen auf Methylacetat konnte — wenn auch wenig sicher — festgestellt werden, daß die Chromisulfatschwefelsäuren bei gleicher Konzentration ungefähr ebensoviel H·-Ionen enthalten wie die äquivalente Schwefelsäure.

Gefrierpunktsbestimmungen zeigten, daß in den Chromisulfatschwefelsäurelösungen die Molenzahl allein durch den Gehalt an „freier" H_2SO_4 bedingt wird; es ist also der Gefrierpunkt einer Schwefelsäure derselbe wie der einer Chromisulfatschwefelsäure mit dem gleichen Gehalt an freier (nicht an Cr gebundener) Schwefelsäure, d. h. das Chromisulfat wirkt nicht als selbständiges Mol, es ist komplex gebunden, wie ja auch die chemischen Reaktionen zeigen. Völlig gleiche Ionisation bei 2-, 4- und 6-basischen Säuren wäre allerdings sehr auffallend; hinter der anscheinenden Gleichheit des Leitvermögens und der Gefrierpunkte der verschiedenen Säuren in äquivalenten Lösungen dürften sich doch verwickeltere Spaltungsverhältnisse verbergen.

An den Gefrierpunkten ließ sich auch die langsam verlaufende Zersetzung besonders bei konzentrierten Lösungen verfolgen, die in Zunahme der Molenzahl zum Ausdruck kommt (Whitney[316a])).

Chromisulfatchromsäuren.

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf das grüne Chromisulfat erhielt Recoura[326b]) Verbindungen, die den Chromisulfatschwefelsäuren vollkommen analog sind. Je nachdem auf 1 Mol $Cr_2(SO_4)_3$ 1, 2 oder 3 Mole CrO_3 zur Verwendung kommen, entsteht

$[Cr_2(SO_4)_3 \cdot CrO_4]H_2$,
$[Cr_2(SO_4)_3 \cdot (CrO_4)_2]H_4$ oder
$[Cr_2(SO_4)_3 \cdot (CrO_4)_3]H_6$.

Dies sind dunkelbraune amorphe Substanzen, die in verdünnter frischer Lösung weder SO_4''- noch CrO_4''-Reaktionen zeigen, allmählich aber zerfallen. Aus den Neutralisationswärmen zog Recoura[326]) bestimmte Schlüsse über ihre Konstitution, die aber nicht einwandfrei sind.

Wird statt der Chromsäure Alkalichromat verwendet, so entstehen die Alkalichromisulfatchromate, die Salze der erwähnten Säuren. Über die Individualität dieser Verbindungen, deren Existenz als Klasse gesichert erscheint, gilt das bei den Chromisulfatschwefelsäuren Gesagte.

Kolloidale Chromisulfatschwefelsäure

(vgl. auch den Abschnitt „Kolloidchemie des Chroms").

Bei dem Versuche, noch stärker saure Verbindungen als die oben beschriebenen herzustellen, kam Recoura[306]) zu einem Stoff von völlig abweichendem Verhalten. Wenn man 1 Mol Chromisulfat mit 4 bis 6 Molen H_2SO_4 auf dem Wasserbade eindampft, so erhält man einen tief grünen Sirup mit den Eigenschaften der Chromisulfatschwefelsäuren. Wird dieser nun bei 115° etwa mehrere Tage weiter erhitzt, so geht er in eine glasartige, durchsichtige, flaschengrüne, nach Whitney[316b]) bräunlichgelbe, aber wenig intensiv gefärbte Masse über — „Chromisulfatpolyschwefelsäure" —, der je nach der angewandten Menge Schwefelsäure die Zusammensetzung $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2SO_4]$, $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2SO_4]$, $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2SO_4]$ zukommt. Bereits bei 120° beginnen diese Stoffe Schwefelsäure zu verlieren, und wenn man sie bei 140—150° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, so bleibt*) eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$**) als graues Pulver zurück. Dies löst sich in Wasser zu einer absinthfarbigen, schwach gelblich-grünen Lösung, die sich von denen der Chromisulfatschwefelsäuren ganz wesentlich unterscheidet. Sie wird selbst in großer Verdünnung sowohl beim Stehen wie auch beim Aufkochen gelatiniert, gibt auch mit Säuren gelatinöse weißgrünliche Niederschläge und wird durch alle Metallsalze — soweit sie elektrolytisch dissoziiert sind — gefällt. Im Ultramikroskop zeigt sie zahlreiche leuchtende Punkte in lebhafter Bewegung (Strong[1162])).

Dies ist das typische Verhalten einer Kolloidlösung, und der von Recoura „Sulfochromihydrat" genannte Stoff ist demnach als ein Kolloid zu betrachten, was noch besonders dadurch bestätigt wird, daß Whitney[316]) in seinen Lösungen nur eine minimale elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung feststellen konnte.

Die kolloidale Chromisulfatschwefelsäure ist auch in den Lösungen der sogenannten Chromisulfatpolyschwefelsäuren enthalten, die sich in bezug auf Gerinnen beim Stehen und Kochen genau wie jene verhalten, beim Fällen mit Metallsalzen dieselben Niederschläge liefern (Recoura, Strong[1162]), vgl. hierzu unten) und beim Filtrieren durch Porzellan „Sulfochromihydrat" auf dem Filter zurücklassen, während die überschüssige Schwefelsäure in das Filtrat geht (Calvert und Evan[318])). Daß in der Tat die

*) Recoura[306]) beschreibt nur die Darstellung von „Sulfochromihydrat" aus Chromisulfattetraschwefelsäure, gibt jedoch an, daß sich $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2SO_4$ und $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2SO_4$ nach Erhitzen auf 115° ebenso verhalten. Whitney[316]) fand, daß sich auch die Chromisulfatschwefelsäuren mit 3, 2 oder $1\,H_2SO_4$ bei 120° in kolloidale Chromisulfatschwefelsäure umwandeln, wenn man mehrere Tage erhitzt.

**) Nach dem Trocknen bei 150° enthält die Verbindung nach Wyrouboff[428]) noch $2H_2O$.

Chromisulfatpolyschwefelsäurelösungen neben der kolloidalen Chromisulfatschwefelsäure freie Schwefelsäure enthalten, ergaben die Bestimmungen des Leitvermögens und der Gefrierpunkte der Lösungen; es zeigten nämlich die Lösungen von $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot x H_2SO_4]$ genau das gleiche Leitvermögen und dieselben Gefrierpunkte wie die Lösungen von $(x-1)H_2SO_4$ gleicher Konzentration (Whitney[316]); der Komplex $[Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4]$ ist also als Kolloid vorhanden.

Wie erwähnt, geben die kolloidalen Chromisulfatschwefelsäurelösungen mit fast allen Metallsalzen (ausgenommen die bekanntlich sehr wenig dissoziierten Mercurihalogenide) ganz unlösliche, weißgrünliche Niederschläge. Recoura[306]) hat von diesen Stoffen das Kalium- und das Kupfersalz untersucht, für die er auch Strukturformeln aufstellte, die aber mit Rücksicht auf die kolloidale Natur der Lösungen als Adsorptionsverbindungen aufzufassen sind (vgl. Strong[1162])).

Im festen Zustande ist die kolloidale Chromisulfatschwefelsäure beständig, in Lösung unterliegt sie — besonders leicht beim längeren Kochen — völliger Spaltung, indem eine echte Lösung entsteht. Wyrouboff[428]) hat höchst verwickelte Umwandlungen des Kolloids beschrieben, die sehr der Aufklärung bedürfen.

Doppelsalze und Komplexsalze des Chromisulfats.

Das Chromisulfat hat in hohem Grade die Fähigkeit, sich mit anderen Sulfaten zu „Mischsalzen" zu vereinigen. Formal lassen sich alle diese Doppelsulfate als Salze der oben beschriebenen Chromisulfatschwefelsäuren auffassen; so z. B. würden die Verbindungen vom Typus

$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot R^I{}_2SO_4 \cdot x H_2O = [Cr_2(SO_4)_4]R^I{}_2 \cdot x H_2O$$

der Säure $[Cr_2(SO_4)_4]H_2$, die Verbindungen

$$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 3R^I{}_2SO_4 = [Cr_2(SO_4)_6]R^I{}_6$$

der Säure $[Cr_2(SO_4)_6]H_6$ entsprechen. Tatsächlich ist dieser Zusammenhang zum Teil sicher nicht vorhanden, zum Teil wahrscheinlich, aber kaum nachweisbar, weil eine hinreichende Charakteristik der Chromschwefelsäurekomplexe in Lösung noch fehlt.

I. Verbindungen vom Typus $CrR^I(SO_4)_2 \cdot xH_2O$.

Chromialaune $CrR^I(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O = \left[Cr\begin{matrix}(SO_4)_2\\(H_2O)_{12}\end{matrix}\right]R^I$

[R = K, Na, Rb, Cs, Tl, NH_4, NH_3OH].

Zur Darstellung der Chromalaune versetzt man eine violette Chromisulfatlösung mit der äquivalenten Menge des Alkalisulfats, $1 R_2SO_4$ auf $1 Cr_2(SO_4)_3$, und läßt in der Kälte kristallisieren, oder man reduziert eine schwefelsaure Lösung des entsprechenden Bichromats ($R^I{}_2Cr_2O_7$) mit Schwefeldioxyd, Alkohol, Oxalsäure oder durch Elektrolyse, wobei natürlich Erwärmung möglichst zu vermeiden ist, damit sich keine grüne Lösung bildet, deren Rückverwandlung in die violette viel Zeit erfordern würde. Das erhaltene erste Produkt wird aus kaltem Wasser (zweckmäßig etwa 28°) umkristallisiert.

Verfahren zur technischen Erzeugung von Chromalaunen sind beschrieben von Hertkorn[1273]) und Chaumat[1274]).

In Lösung zeigen die Alaune dieselben Umwandlungen wie das Sulfat; sie sind hauptsächlich am Kaliumalaun untersucht worden.

Physikalische Eigenschaften der Chromialaune.

	NH_4	K	Rb	Cs	Tl	Autor
Dichte . . .	1,719	1,817	1,946	2,043	2,388	Gladstone[229])
Schmelzpunkt .	94°	89°	107°	116°	92°	Locke[418])
1 l H_2O (25°) löst g wasserhaltiges Salz*)	212,1	243,9	43,4	9,4	163,8	Locke[418])
g wasserfreies Salz*) . . .	107,8	125,1	25,7	5,7	104,8	Locke[418])
Brechungsexpon. bei t° für die Linien $\lambda =$	(t=7—14°)	(t=6—17°)	(t=12–17°)	(t=6—12°)	(t=9—25°)	Soret[228])
G 431	1,49594	1,49309	1,49323	1,49280	1,53808	Soret[228])
F 486	1,49040	1,48753	1,48775	1,48723	1,53082	Soret[228])
b 517	1,48794	1,48513	1,48522	1,48491	1,52787	Soret[228])
E 527	1,48744	1,48459	1,48486	1,48434	1,52704	Soret[228])
D 589	1,48418	1,48137	1,48151	1,48100	1,52280	Soret[228])
C 656	1,48125	1,47865	1,47868	1,47836	1,51923	Soret[228])
B 686	1,48014	1,47738	1,47756	1,47732	1,51798	Soret[228])
a 718	1,47911	1,47642	1,47660	1,47627	1,51092	Soret[228])
Spez. Brech. für A-Linie $\frac{n_A - 1}{d}$	0,2781	0,2616	0,2444	0,2326	0,2161	Gladstone[229])
Spez. Dispersion $\frac{n_A - n_G}{d}$	0,0104	0,0098	0,0090	0,0086	0,0092	Gladstone[229])
Die Dampfspannung von 250 mm wird erreicht bei	80,5°	77,5°	79,5°	81,5°	78,5°	Ephraim[1391])

*) Vgl. hierzu S. 164.

Kalium-Chromialaun $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Diese wichtige Verbindung wurde zuerst von Mussin-Puschkin[5]) dargestellt; da sie leicht kristallisiert erhalten werden kann, wurde sie — als bekanntestes aller Chromsalze — zu zahlreichen Untersuchungen über diese Verbindungsklasse, insbesondere zu den Studien über die Farbänderungen der Lösungen verwendet; vielfach hat sie auch als Ausgangsstoff zur Herstellung anderer Chromisalze gedient.

Zur Darstellung des Kaliumchromalauns können die angeführten allgemeinen Verfahren dienen; eine besondere Vorschrift rührt von Lielegg[173]) her: 29,5 Teile $K_2Cr_2O_7$ und 39 Teile H_2SO_4 werden in Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und mit 38 Teilen kristallisierter Oxalsäure reduziert.

Der Alaun bildet violette bis schwarze reguläre Oktaeder; aus einer mit etwas K_2CO_3 versetzten Lösung wurden bisweilen Rhombendodekaeder erhalten[164]). Über die Züchtung großer Kristalle s. Oltmanns[1154]).

Mit Hilfe der Röntgenstrahlen haben Vegard und Schjelderup[1402]) nach dem Braggschen Verfahren die genaue Kristallstruktur ermittelt; sie finden, daß die Cr- und K-Atome in flächenzentrierten Gittern angeordnet sind; auch die Lage der S- und O-Atome ergibt sich eindeutig aus den be-

obachteten Röntgenspektren. Das Kristallwasser ist für die Stabilität des vorhandenen Gitters eine notwendige Bedingung.

Der Chromalaun bildet in allen Verhältnissen Mischkristalle mit Aluminiumalaun (Rammelsberg[93]), Schiff[108])); er wächst auf kubischem Alaun weiter (Polis[202])) und wird durch Eisenalaun aus seiner Lösung verdrängt (v. Hauer[149])). Über Lösungsstreifen und Ätzfiguren s. Klocke[194]). Über die Formänderungen beim Auflösen der Kristalle hat Grinakowski[1230]) Versuche ausgeführt; v. Fedorow[1275]) hat sich mit den Kristallisationsvorgängen an kugelig geschliffenen Kristallen beschäftigt.

Die Kristalle sind in dünner Schicht rubinrot durchsichtig. Brechungsvermögen s. Tabelle S. 157. Das Absorptionsspektrum des festen violetten Alauns zeigt nach Vogel[193]) einen Streifen in Rot bei 660, sodann kräftig bei 640 einsetzende Absorption, die nach D hin abnimmt, dann wieder Absorption bis F*). Nach du Bois und Elias[559]) ist bei 18° eine starke Bande 669,8 bis 671,6 vorhanden; bei —190° wird sie schmäler, 668,6 bis 669,4, und es erscheint eine zweite starke Linie 670,2; zwischen 619 und 716 sind etwa 20 Streifen zu sehen. Auch der Einfluß der Magnetisierung auf das Spektrum wurde untersucht.

Der Elastizitätsmodul ist senkrecht zur Würfelfläche = 1608, senkrecht zur Granatoederfläche = 1771, senkrecht zur Oktaederfläche = 1832 kg/qmm (Beckenkamp[240])).

Die Dichte ist vielfach bestimmt worden:

d	Temp.	Autor
1,845	—	Schiff
1,850	—	Playfair u. Joule
1,848	—	Kopp[138])
1,817	—	Gladstone[229])
1,834	—188°	Dewar[438])
1,82	+17°	„
1,842	+20,8°	Pettersson[183])
1,8308	0°	Spring[223])
1,8282	10°	„
1,8278	20°	„
1,8274	30°	„
1,8269	40°	„
1,8259	50°	„
1,8202	60°	„

Der lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt 0,0000246 zwischen 0° und 60° (Spring[223])).

Die spezifische Wärme ist nach Kopp[138]) 0,324.

Die magnetische Suszeptibilität ergab sich, an Lösungen bestimmt, zu $\varkappa_m \cdot 10^6 = +13$ (Königsberger[338b])), an Pulver bestimmt zu $\varkappa_m \cdot 10^6 = +11{,}83$ (Feytis[1278])).

Kaliumchromalaun verliert in trockener Atmosphäre (über Schwefelsäure oder Kalk) bei Zimmertemperatur 6 Mole Wasser. Für die Dissoziationsspannung p dieser Reaktion

$$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightleftarrows CrK(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 6H_2O$$

fanden Lescoeur und Mathurin[254]) folgende Werte:

*) Fester grüner Chromalaun zeigt den Streifen λ 660 nicht; blau, indigo, violett und rot werden stärker absorbiert als beim violetten Salz, grün dagegen schwächer.

Temp. =	10°	15°	20°	25°	30°	35°	
p =	3,7	6,0	9,1	12,3	16,7	23,8	mm Hg.

Für höhere Temperaturen liegen die folgenden Zahlen von Ephraim[1391]) vor:

t =	31°	40°	50°	55°	60°	66°	70°	73°	79°	
p =	15	31	63	86	119	169	202	224	260	mm Hg.

Hollmann[420]), der auch die Dampfspannung der Mischkristalle von Chrom- und Aluminiumalaun bestimmt hat, fand für reinen Chromalaun bei 17 bis 19° p = 13,2 mm Hg. Müller-Erzbach[256]) bestimmte — in ziemlicher Übereinstimmung mit den angeführten Zahlen — für die Abgabe der ersten 6 Mole Wasser die „relative Spannung", d. h. den Wasserverlust des Salzes im Verhältnis zur Verdampfung reinen Wassers unter völlig gleichen Bedingungen, zu 0,47 bei 25,8°, 0,49 bei 27,8°.

Daß tatsächlich 6 Mole Wasser anders gebunden sind als der Rest, ergibt sich aus folgenden Zahlen von Lescoeur-Mathurin[254]):

Mole Wasser im Alaun	Dissoziationsspannung bei 20° mm Hg
13,05 H_2O, feucht	15,25
12,3 „ trocken	15,0
12,1 „	9,8
11,8 „ viol. Pulver	9,1
9,6 „	10,0
9,0 „	9,1
6,01 „	10,0
5,72 „ lila Pulver	3,2
5,4 „	3,2
3,92 „	< 1,5
2,35 „	< 1,0

Das 6-Hydrat verliert auch bei 80° bis 90° kein Wasser mehr, gibt dann aber bei 110° noch $4H_2O$ ab (Recoura[306]), vgl. S. 167), indem es sich grün färbt, und noch 0,5 Mole bis 116° (van Cleeff[208])). Beim Erhitzen auf 300° bis 350° wird das Salz ganz wasserfrei, bleibt aber wasserlöslich, oberhalb 350° wird es unlöslich in Wasser.

Nach Beutel[1375]) kann die Geschwindigkeit der Wasserabgabe von Chromialaunkristallen durch sichtbares und ultraviolettes Licht sehr beschleunigt werden.

Der Schmelzpunkt des 12-Hydrats — bei schnellem Erhitzen — liegt bei 89° (Tilden[224]), Locke[418])); ob ein kongruenter oder inkongruenter Schmelzpunkt vorliegt, ist nicht bekannt. Die Schmelze hält bei 200° noch $1 H_2O$ zurück (Fischer[16]), Hertwig[35]); vgl. S. 167).

Die Löslichkeit des Chrom-Kaliumalauns beträgt nach Locke[418]) bei 25° 243,9 g wasserhaltiges, 125,1 g wasserfreies Salz im Liter Wasser. (Gemeint ist eine schnell gesättigte Lösung, siehe S. 68).

Die Lösungswärme beträgt für 1 Mol $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (in viel Wasser) nach Favre und Valson[165]) bei 8° bis 11° −9651 cal, bei 19° bis 21° −9499 cal, nach Thomsen[212]) bei 18° −9564 cal. Für konzentriertere Lösungen fanden Favre und Valson fast dieselben Zahlen, nach teilweiser Entwässerung des Alauns eine Lösungswärme von + 3825 cal.

Die Lösungen des Kaliumchromialauns. Aus der in der Kälte bereiteten, frischen, blauvioletten Lösung des Kaliumchromialauns kristallisiert

das Salz unverändert wieder aus; wird aber die Lösung auf etwa 70° und höher erhitzt, so färbt sie sich schnell grün und hat nun nicht mehr die Fähigkeit zu kristallisieren, liefert vielmehr beim Eindampfen eine glänzend grüne, amorphe Masse[16]); ebenso verhält sich die grüne Schmelze, die auch durch starkes Abkühlen nicht zum Kristallisieren gebracht werden kann, nach längerer Zeit aber wieder Alaun absetzt (Loewel[62])). Die Grünfärbung wird auch durch Alkalien hervorgerufen; durch Schwefelsäure wird ihr Erscheinen verzögert[208]). Wie sich mit der Farbe gleichzeitig die anderen Eigenschaften der Lösung ändern, zeigt die folgende Zusammenstellung.

Spektrum*). Nach Vogel[193]) zeigt eine 10proz. violette Chromialaunlösung in 1 cm dicker Schicht einen breiten Absorptionsschatten über D und Auslöschung des Blau von λ 490 an, einen feinen Streifen zwischen B und C (λ 665) und zwischen F und E schwache Absorption. Die modifizierte Lösung zeigt starke Absorption (über D) nach Rot bis λ 650. Die schmale Linie der violetten Lösung (λ 665) erleidet starke Verschiebung, so daß sie mit B zusammenfällt**).

Dichte der Kaliumchromalaunlösungen nach Gerlach[241]):

Prozent wasserhaltiges Salz	Prozent wasserfreies Salz	d 15°/15° der violetten Lösung	d 15°/15° der modifizierten Lösung
5	2,84	1,0273	—
10	5,68	1,055	1,050
15	8,52	1,0835	—
20	11,36		1,103
30	17,03		1,161
40	22,71		1,225
50	28,39		1,295
60	34,07		1,371
70	39,74		1,453
80	45,42		1,541
90	51,10		1,635

Die bei 15° gesättigte violette Lösung hat d = 1,0985. Eine von B. Franz[167]) mitgeteilte Tabelle der Dichte bis 70 Proz., also von offenbar in der Hitze dargestellten und daher mindestens zum Teil modifizierten Lösungen stimmt mit den obigen Zahlen sehr wenig überein. Wie beim Sulfat, so findet auch beim Alaun bei Übergang in die „modifizierte" Lösung eine Volumenvermehrung statt. Über Volumenveränderungen beim Lösen des Alauns vgl. Favre und Valson[165]).

Für die innere Reibung (Zähigkeit) fand Ferrero[419]) folgende Zahlen:

Konzentration der Lösung	Innere Reibung	
	der violetten Lösung bei 20,5°	der bei 80° modifizierten Lösung bei 20,5°
13,75 Proz.	$126{,}1 \times 10^{-4}$	$118{,}5 \times 10^{-4}$ cm $^{-1}$ g sec^{-1}
20,5 „	$141{,}7 \times 10^{-4}$	$129{,}4 \times 10^{-4}$ „

*) Vierordt[166]) hat die Lichtabsorption in verschiedenen Spektralbezirken bei Chromalaunlösungen wechselnder Konzentration bestimmt.

**) Vgl. auch du Bois und Elias[1192]). Über die Absorption im kurzwelligen Teil s. Byk u. Jaffe[558]) S. 71.

Die Differenz zwischen den beiden Lösungen vermindert sich mit sinkender Konzentration.

Brechungsvermögen. Für die Strahlen C, D und F sind in 4- bis 6proz. Kaliumchromalaunlösungen die Brechungsindizes um 47 Einheiten der fünften Dezimale größer für violette als für modifizierte Lösungen (Soret, Boul, Dumont[325]).

Gefrierpunkte. Bisher sind nur Bestimmungen an violetten Lösungen ausgeführt (Jones und Mackay[326]):

g $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ in 1 l Lösung	Mole $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ im Liter	Gefrierpunkte	Molare Gefrierpunktserniedrigung	Additiv berechnete Gefrierpunktserniedrigung
117,44	0,117	— 0,888°	7,59	8,44
88,08	0,088	— 0,686°	7,80	8,65
58,72	0,059	— 0,480°	8,14	9,05
29,36	0,0294	— 0,267°	9,08	9,63
17,618	0,0176	— 0,170°	9,66	—
11,744	0,0117	— 0,119°	10,17	—
5,872	0,0059	— 0,065°	11,02	—

Die gefundenen Molekulardepressionen sind in den konzentrierteren Lösungen rund 10 Proz. niedriger als die additiv aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Einzelsalze berechneten Werte.

Elektrisches Leitvermögen (Jones und Mackay[326]):

l Mol $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Molares Leitvermögen der violetten Lösung bei 25° in rec. Ohm	Abweichung vom arithmetischen Mittel des Leitvermögens der Einzelsalze
10	157,2	— 9,2 Proz.
20	181,1	— 7,3 „
40	207,4	— 5,0 „
200	282,4	— 1,3 „
400	324,7	+ 0,4 „
2000	445,0	+ 0,3 „
4000	501,7	— 0,9 „

Bei einer Verdünnung von 400 Litern ist demnach der Chromalaun als völlig gespalten zu betrachten. Eine weitere Messungsreihe des molaren Leitvermögens (μ) violetter Kalium-Chromialaunlösungen bei verschiedenen Temperaturen ist von Hosford und Jones[1193]) ausgeführt worden; die auf rec. Ohm umgerechneten Zahlen sind:

t	l Mol $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (violett)						
	8	16	32	128	512	1024	4096
0°	μ = 80,58	92,8	105,2	135,0	171,2	198,4	261,3
12,5°	111,6	128,8	146,8	190,8	246,6	288,7	387,8
25°	143,8	167,2	190,9	251,6	331,1	392,8	531,6
35°	169,4	197,0	224,6	297,5	398,1	471,8	652,5

Für dieselben Konzentrationen haben später Howard und Jones[1279]) das Leitvermögen bei 35°, 50° und 65° bestimmt, doch darf man bezweifeln, daß bei diesen Temperaturen noch unveränderte violette Lösungen meßbar sind.

Die Leitfähigkeit einer modifizierten Lösung ist höher als die der violetten, sie geht beim Abkühlen wieder zurück, ohne jedoch den Anfangswert zu erreichen (Monti [293]). Während der Farbänderung beim Erwärmen findet kontinuierliche Änderung des Leitvermögens statt (Jones und Mackay [326]). In einem größeren Temperaturintervall wurde das molare Leitvermögen (μ) grüner modifizierter Chromi-Kaliumalaunlösungen von Hosford und Jones [1193]) gemessen; die benutzen Lösungen wurden erhalten durch 7stündige Erhitzung violetter Lösungen auf 70°; die Werte sind auf rec. Ohm umgerechnet:

t	l/Mol $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (modifiziert)						
	8	16	32	128	512	1024	4096
0°	μ = 107,4	126,8	146,5	188,9	224,2	244,4	290,2
12,5°	138,2	163,7	190,5	249,1	301,4	330,6	402,8
25°	168,4	199,9	233,3	308,9	381,6	425,2	531,5
35°	190,9	226,7	264,2	354,4	453,8	509,1	654,8

Weitere Messungen des Leitvermögens modifizierter Lösungen bei 35°, 50° und 65° von Howard und Jones [1279]) werden aus dem oben angegebenen Grunde hier nicht mitgeteilt.

Diffusion. Rüdorff [255]) fand, daß aus einer violetten Kaliumchromalaunlösung das Kaliumsulfat viel schneller herausdiffundiert als das Chromsulfat. Bei der Dialyse der modifizierten Lösung geht relativ mehr H_2SO_4 durch die Scheidewand als bei der violetten (van Cleeff [208]), Dougal [317]).

Einwirkung von Alkohol. Aus der frischen violetten Lösung wird durch Alkohol das Salz unverändert gefällt*), nach längerer Zeit ist die Fällung weniger vollständig. Aus der modifizierten Lösung dagegen wird ein grünes, gummiartiges basisches Salz von verschieden angegebener Zusammensetzung ausgefällt, während etwas Chrom zusammen mit überschüssiger Schwefelsäure in Lösung bleibt [55, 135, 338]).

Verhalten gegen Indikatoren. Die violetten Alaunlösungen reagieren sauer gegen Indikatoren, auch wenn das Salz vielfach aus seiner Lösung durch Alkohol gefällt war. Eine mit wenig Ammoniak (gegen Methylorange) neutralisierte Lösung gab Kristalle, die wieder sauer reagierten und auch die Lösung reagierte nach einiger Zeit wieder sauer (Péchard u. Baubigny [278])). Die modifizierte Lösung ist gleichfalls sauer (Venable u. Miller [338])).

Verhalten gegen Bariumchlorid. Aus den violetten Lösungen wird in der Kälte das Sulfat durch Bariumchlorid vollständig gefällt**) [62, 316b]). Hierbei fanden Favre und Valson [165]) für 1 Mol $KCr(SO_4)_2$ eine Wärmetönung von + 14767 cal***); als die berechneten Bariumchloridmengen in mehreren Teilen zugesetzt wurde, ergaben sich folgende Wärmetönungen:

1. Hälfte	2. Hälfte	1. Viertel	2. Viertel	3. Viertel	4. Viertel
7514	7388	3680	3702	3665	3699

Von einer „auswählenden" Fällung kann also nicht die Rede sein.

*) Nach Venable u. Miller [338]) hat das so gefällte Salz jedoch die Zusammensetzung $KCr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

**) Nach Venable u. Miller [338]) bleibt auch in violetter Lösung eine geringe Menge SO_4 ungefällt, was wohl teilweiser Umwandlung zuzuschreiben ist.

***) Eine 14 Tage alte, also z. T. modifizierte Lösung ergab + 13623 cal.

Aus den modifizierten Lösungen fällt dagegen nach Favre und Valson [165]) und Whitney [316b]) nur die Hälfte des Sulfates aus*). Auch hier bestimmten Favre und Valson die Wärmetönungen beim Ausfällen des SO_4'' mit $BaCl_2$ und fanden mit überschüssigem $BaCl_2$ 8251 cal für 1 Mol $KCr(SO_4)_2$, mit der berechneten Menge $BaCl_2$:

1. Hälfte	8142	1. Viertel	4104
2. „	204	2. „	4102
	8346	3. „	146
			8352 cal.

Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß tatsächlich die Hälfte des vorhandenen Sulfats ohne weiteres fällbar ist. Da beim Fällen von $^1/_2 K_2SO_4$ mit $Ba^{\cdot\cdot}$ 3300 cal erzeugt werden, entwickelt die Fällung des SO_4'' aus modifiziertem Chromsulfat für $^1/_2 Cr_2(SO_4)_3$ 4900 cal, was der Fällungswärme freier Schwefelsäure ($^1/_2 H_2SO_4$) in gleicher Konzentration (= 5053 cal) nahekommt.

Die angeführten Eigenschaften der Chromalaunlösungen lassen erkennen, daß die hier stattfindenden Umwandlungen denen beim Sulfat sehr ähnlich sind; dies ist auch natürlich, da nach Jones und Mackay (vgl. oben) der Chromalaun in Lösung weitgehend in seine Komponenten gespalten ist. Die beim Sulfat mitgeteilte Beschreibung und Theorie der Umwandlung gilt also auch für die Chromalaunlösungen und kann andererseits durch die Beobachtungen an diesen geprüft werden.

Daß die wechselseitigen, zu einem Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Sulfatmodifikationen führenden Umwandlungen bei allen Temperaturen vor sich gehen, erwiesen die Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran [176]), wonach die kalt bereitete violette Chromalaunlösung allmählich grün, die heiß bereitete grüne Lösung aber — verdünnt oder konzentriert — in der Kälte allmählich blau wird. Derselbe Autor zeigte auch, daß die violette Lösung, während sie sich grün färbt, eine Ausdehnung, die grüne Lösung, während sie sich violett färbt, eine Zusammenziehung erfährt und daß beide Volumenänderungen lange Zeit andauern. Es war eine bewundernswerte — leider fast ganz unbeachtete — Leistung Lecoq de Boisbaudrans, die wechselseitige Umwandlung und den Gleichgewichtszustand der Chromisulfatmodifikationen in Chromialaunlösungen erkannt zu haben, zu einer Zeit — 1874 —, wo derartige Betrachtungsweisen kaum üblich waren.

Ammonium-Chromalaun $Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ wird nach den S. 156 angegebenen Verfahren erhalten. Er kristallisiert in regulären Oktaedern, auch mit Würfel- und Dodekaederflächen, nach letzteren undeutlich spaltbar; ist lebhaft violettblau, in der Durchsicht rubinrot (Schrötter [31])).

Die Dichte beträgt

bei 20°	1,728	nach Pettersson [171])
„ 21°	1,736	„ Schrötter [31])
„ 21,9°	1,697	„ Favre u. Valson [165])
„ —	1,719	„ Gladstone [229]).

Über die optischen Konstanten vgl. die Tabelle S. 157.

Der Ammoniumchromalaun verwittert an der Luft; über H_2SO_4 verliert

*) Miller u. Venable [338]) fanden $^2/_3$ fällbares SO_4, wohl infolge teilweiser Rückverwandlung.

er 6 Mole Wasser, bei 94° etwa dann noch 4 Mole und schließlich bei 100 bis 110° noch $^1/_2$ Mol (van Cleeff[208]). Während des ersten Wasserverlustes zeigt das Salz nach Ephraim und Wagner[1391]) die folgenden Dampfspannungen:

t =	50°	60.5°	72°	80°	86°
p =	40	80	162	244	326 mm Hg.

Beim Erhitzen auf 94° schmilzt er unter Grünfärbung in seinem Kristallwasser (Locke[418])) und verliert dann bei 100° etwa 8 bis 9 Mole Wasser, wobei er eine hellgrüne Masse liefert, die den Rest ihres Wassers erst über 300° verliert (Schrötter[31])). Die Dichte des entwässerten Salzes ist nach Favre und Valson[165]) bei 21,9° 2,472.

Die Löslichkeit des Ammoniumchromialauns ist — wie bei allen Chromisalzen — von dem „inneren Zustand" der am Gleichgewicht beteiligten Lösung abhängig. Die Theorie dieser Erscheinung ist allgemein bereits auf S. 68 gegeben worden. Aus den von Koppel[503]) ausgeführten Bestimmungen sind folgende Werte (g $NH_4Cr(SO_4)_2$ in 100 g Lösung) durch graphische Interpolation entnommen (t = Zeit nach Beginn des Versuches in Stunden):

t =	2,5	20	50	100	200	300	400	∞ (Mittel d. konst. Endwerte)
0°	3,82	3,68	3,73					3,77
30°	10,6	11,9	13,12	14,25	15,2	15,7	16,0	16,0
40°	15,5	19,3	21,6	22,8	24,5 bis 24,8			24,7

Locke[418]) teilt (ohne Angabe der Schütteldauer) folgende Zahl mit: 1 l Wasser löst bei 25° 212,1 g $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ = 107,8 g $NH_4Cr(SO_4)_2$; 100 g Lösung enthalten 9,75 g $NH_4Cr(SO_4)_2$.

Die Lösungswärme von $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ beträgt nach Favre und Valson[165]) für 1 Mol bei 8 bis 10° — 9628 cal, bei 19 bis 21° — 9889 cal.

Die Lösungen des Ammoniumchromalauns. Die in der Kälte bereitete blauviolette Lösung wird beim Erwärmen grün und liefert nach dieser Umwandlung weder Kristalle beim Verdunsten, noch durch Fällung mit Alkohol. Mit der Zeit findet in der Kälte Rückbildung der violetten Lösung statt.

Dichte der Ammonium-Chromalaunlösungen nach Gerlach[241]):

Prozent wasserhaltiges Salz	Prozent wasserfreies Salz	d $15^0/15^0$ der violetten Lösung	d $15^0/15^0$ der modifizierten Lösung
4	2,19	1,020	—
8	4,39	1,0405	—
12	6,58	1,061	—
10	5,49	—	1,044
20	10,97	—	1,091
30	16,46	—	1,142
40	21,95	—	1,197
50	27,44	—	1,255
60	32,92	—	1,317
70	38,41	—	1,384
80	43,90	—	1,456
90	49,38	—	1,532

d_{15}^{15} der gesättigten violetten Lösung = 1,070.

Da bei 15° nur etwa 7 proz. Lösungen herstellbar sind, so beziehen sich die Angaben der letzten Spalte offenbar auf Lösungen, die bei höherer Temperatur hergestellt und dann abgekühlt wurden.

Gefrierpunkte der violetten Lösungen (Jones und Mackay[326]):

g $(NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 1 l Lösung	Mole $(NH_4)_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O$ in 1 l	Gefrierpunkte	Molare Gefrierpunktserniedrigung	Additiv berechnete molare Gefrierpunktserniedrigung
92,740	0,097	— 0,768°	7,92	8,57
46,370	0,0484	— 0,400°	8,26	9,37
27,822	0,0291	— 0,266°	9,14	9,74
16,6932	0,0174	— 0,168°	9,65	—
11,1288	0,0116	— 0,117°	10,09	—
5,5644	0,0058	— 0,064°	11,04	—

Die Zahlen der letzten Spalte sind aus den Gefrierpunkten von Chromsulfat- und Ammoniumsulfatlösungen additiv berechnet; sie zeigen, daß der Alaun weitgehend gespalten ist; doch sind die Werte nach den Verfassern nicht ganz einwandfrei.

Das molare Leitvermögen der violetten Lösungen beträgt nach Jones und Mackay[326]) bei 25°:

l/Mol $(NH_4)Cr(SO_4)_2$	10	20	40	200	400	2000	4000	
	154,1	177,6	203,3	280,3	322,8	441,4	511,2	rec. Ohm.

Weitere Messungen des molaren Leitvermögens von violetten Ammonium-Chromalaunlösungen bei verschiedenen Temperaturen sind von Hosford und Jones[1193]) ausgeführt worden; die auf rec. Ohm umgerechneten Zahlen sind folgende:

t	l/Mol $Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ (violett)						
	8	16	32	128	512	1024	4096
0°	μ_∞ = 82,4	94,6	107,1	137,6	176,0	198,8	259,0
12,5°	113,1	131,0	149,1	194,5	253,0	289,3	378,0
25°	145,9	169,6	193,8	255,7	341,2	395,3	523,5
35°	173,0	200,2	229,9	304,0	410,0	485,0	656,0

Von Howard und Jones[1279]) sind sowohl violette als modifizierte Lösungen später auch bei 35°, 50° und 65° gemessen worden; eine Mitteilung der Werte erübrigt sich aber, da bei 50° und 65° kaum noch Messungen an unveränderten violetten oder reinen modifizierten Lösungen ausführbar sind.

Eine umfangreiche Messungsreihe über das molare Leitvermögen grüner modifizierter Ammonium-Chromalaunlösungen bei verschiedenen Temperaturen ist von Hosford und Jones[1193]) ausgeführt worden. Die Lösungen wurden erhalten durch 7stündiges Erhitzen violetter Lösungen auf 70°. Folgendes sind die auf rec. Ohm umgerechneten Zahlen:

t	1 Mol $Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (modifiziert)						
	8	16	32	128	512	1024	4096
0°	$\mu = 110{,}2$	127,3	145,0	183,2	215,2	229,2	249,2
12,5°	141,6	165,2	189,5	243,0	291,2	313,0	359,2
25°	173,2	202,8	234,8	306,5	378,0	410,8	487,1
35°	197,0	233,3	271,2	357,8	450,0	500,8	630,5

Verhalten gegen Bariumchlorid. Beim Fällen einer frischen violetten Lösung mit Bariumchlorid fanden Favre und Valson [165]) für 1 Mol $Cr(NH_4)(SO_4)_2$ eine Wärmeentwicklung von + 14636 cal, nach 14 Tagen noch + 13900 cal, was eine teilweise Umwandlung beweist, da die modifizierte Lösung bei der gleichen Reaktion nur eine Wärmetönung von + 7641 cal gibt.

Gleichgewichte der Lösungen. Im allgemeinen müssen die Ammoniumchromalaunlösungen, da sie nach den oben angeführten Zahlen so gut wie vollständig in ihre Komponenten gespalten sind, Umwandlungs- und Gleichgewichtsverhältnisse zeigen, die denen des Sulfates ähnlich sind. Einige Versuche Koppels [503]), mit Hilfe von Löslichkeits- und Leitfähigkeitsbestimmungen die Gleichgewichte quantitativ zu ermitteln, führten zu folgenden Ergebnissen: Die bei 0° gesättigte Lösung (3,8 Proz. $NH_4Cr(SO_4)_2$) enthält bei 0° ausschließlich den violetten Alaun. Bei 40° ist in derselben Lösung im Gleichgewicht (nach 20 Tagen) noch etwa 52 Proz. und bei 55° 39 Proz. violetter Alaun vorhanden. Ähnliche Zahlen ergaben sich für konzentrierte Lösungen. Hierbei wurde die Voraussetzung gemacht, daß nur eine grüne Alaun- (oder Sulfat-)Modifikation vorhanden ist, da ohnedies alle Berechnungen unmöglich werden.

Natriumchromalaun $NaCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ gibt nur warzenförmige Kristalle, die bei 100° 8 Mole H_2O abgeben (Schrötter [31])). Von Ephraim und Wagner [1391]) sind folgende Dampfdrucke des Hydratwassers gefunden worden:

t =	51°	63°	71°	76°	80°	90°
p =	43	83	122	162	241	382 mm Hg.

Gut ausgebildete Kristalle, die unter Zusatz von Kaliumsalz erhalten wurden, zeigen wesentlich höhere Drucke.

Rubidiumchromalaun $RbCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Darstellung s. S. 156. Die Dichte beträgt bei 16,8° 1,968 (Pettersson [183])). Schmelzpunkt, Löslichkeit, optische Konstanten vgl. Tabelle S. 157. Ephraim und Wagner [1391]) haben die folgenden Dampfspannungen des Hydratwassers ermittelt:

t =	40°	51°	61,5°	71°	84°	90°
p =	25	42	86	166	355	414 mm Hg.

Cäsiumchromalaun $CsCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Eigenschaften s. Tabelle S. 157. Für die Dampfspannung des Hydratwassers fanden Ephraim und Wagner [1391]) folgende Werte:

t =	44°	71,8°	80°	90°	95°
p =	14	119	224	411	512 mm Hg.

Oberhalb 95° trat Farbänderung und Verflüssigung ein.

Thalliumchromalaun $TlCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ wurde von Pettersson [183]) und Willm [141]) dargestellt; er bildet fast schwarze, in der Durchsicht rote Oktaeder (Carstanjen [152])). Schmelzpunkt, Löslichkeit und optische Kon-

stanten s. Tabelle S. 157. Ephraim und Wagner[1391]) haben die Dampfspannungen des Hydratwassers bestimmt:

t =	33°	41°	50°	61°	68°	73°	80°	87,5°	94°	100°	102°
p =	8	21	44	99	155	199	265	394	507	632	672 mm Hg.

Hydroxylammoniumchromalaun $(NH_3OH)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ wurde von Meyeringh[189]) dargestellt.

Hydraziniumchromalaun $(N_2H_5)Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bildet violette, ziemlich leicht lösliche Oktaeder (Sommer[1376])).

II. Die Entwässerungsprodukte der Alaune.

Bei gewöhnlicher Temperatur geben die Chromalaune, wie oben erwähnt, in trockener Atmosphäre 6 Mole Wasser ab; weiteres Wasser verlieren sie bei höherer Temperatur (über 90°), aber nur, indem sie eine tiefgehende Änderung (Komplexbildung) erfahren, die sich äußerlich als Grünfärbung zeigt. Zwei Salzreihen kennt man bisher genauer, die nach Zusammensetzung und Darstellung als Entwässerungsprodukte der Chromalaune zu betrachten sind.

a) Salze der Chromisulfatmonoschwefelsäure, $\left[Cr\begin{matrix}(SO_4)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]R^I$.

Kaliumsalz $[Cr(SO_4)_2(H_2O)_2]K$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Kaliumchromalaun zuerst bei 90° zur Hälfte entwässert und sodann — ohne Schmelzen — auf 110° weiter erwärmt, bis noch 2 Mole H_2O vorhanden sind. Es entsteht eine grüne, in kaltem Wasser langsam lösliche Masse. Die frische wässerige Lösung gibt keine Reaktionen auf SO_4''- und $Cr^{\cdots}$-Ionen, was der oben angegebenen Formulierung entspricht; nach einiger Zeit sind jedoch diese Ionengattungen nachweisbar (Recoura[306])).

Natrium- und Ammoniumsalz von entsprechendem Verhalten — $NaCr(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ und $(NH_4)Cr(SO_4)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ — kann man genau wie das Kaliumsalz erhalten (Recoura[306])). Über die Konstitution dieser Verbindungen hat sich Wyrouboff[428]) geäußert.

b) Verbindungen $[Cr(SO_4)_2]R^I$, „wasserfreie Alaune". Beim vorsichtigen Entwässern des Kaliumchromalauns bleibt bei etwa 200° noch 1 Mol Wasser zurück (Fischer[16]), Hertwig[35])); etwas oberhalb 300° wird auch der letzte Wasserrest entfernt, doch bleibt das grüne Salz in Wasser löslich (Loewel[62])). Wird die Temperatur jedoch auf 350 bis 400° gesteigert, so erhält man ein gelbgrünes Produkt, den wasserfreien Alaun, der sich in Wasser und Säuren nicht mehr löst, beim längeren Auskochen mit Wasser K_2SO_4 abgibt, wobei unlösliches Chromsulfat zurückbleibt[16, 35, 62]).

Das entsprechende Ammoniumsalz kann man amorph durch Entwässern des Ammoniumalauns erhalten; im kristallisierten Zustande stellte es Klobb[287]) durch andauerndes Schmelzen von Chromisalzen mit Ammoniumsulfat dar. Es bildet grüne hexagonale Tafeln und ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Beim Schmelzen von Kalium- und Natriumchromalaun mit Ammoniumsulfat wurden stets hexagonale Kristalle erhalten, die neben Alkali noch Ammonium enthielten. Auf dem gleichen Wege war es auch möglich, isomorphe Gemische des wasserfreien Ammoniumchromalaunes mit den entsprechenden Eisen- und Aluminiumalaunen darzustellen[287]).

III. Verbindungen vom Typus $CrR^{I}_{3}(SO_4)_3 = [Cr(SO_4)_3]R^{I}_{3}$.

Diese Stoffe sind bisher auf nassem Wege nicht erhalten worden.

Das Kaliumsalz $CrK_3(SO_4)_3$ wurde dargestellt: 1. durch Eintragen von $CrCl_3$ in geschmolzenes $KHSO_4$, Erhitzen auf Rotglut und Ausziehen der Schmelze mit Wasser (Etard [191]), 2. durch längeres Schmelzen von Kaliumpyrosulfat mit unlöslichem Chromsulfat, unlöslichem Alaun oder Oxyd (Wernicke [184]), 3. durch Erhitzen von unlöslichem Alaun mit K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ bis zur Entfernung des letzten (Klobb [287]).

Das Salz besteht aus grünen Nädelchen, die jedesmal beim Erhitzen violett werden. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und verdünnten Alkalien, durch konzentrierte Alkalien zersetzbar.

Das Ammoniumsalz $Cr(NH_4)_3(SO_4)_3$ stellte Klobb [287]) durch mäßiges Schmelzen von Chromisalzen oder Ammoniumchromat mit Ammoniumsulfat als grüne, wenig wasserlösliche Nadeln dar; beim längeren Schmelzen entsteht $NH_4Cr(SO_4)_2$ (s. S. 167).

Das Natriumsalz $CrNa_3(SO_4)_3$ und das Lithiumsalz $CrLi_3(SO_4)_3$ sind nach dem Verfahren von Etard [191]) und Wernicke [184]) dargestellt worden (Pagel [398])).

Ein saures Kalium-Chromsulfat hat Traube [77]), ein basisches hat Al. Mitscherlich [126]) beschrieben. Außerdem rühren von Etard [191b]) Angaben über „Doppelsalze" von Chromisulfat mit Ferri-, Aluminium-, Manganisulfat usw. her; doch sind die beschriebenen Verbindungen nur höchst dürftig charakterisiert, so daß man kein Urteil über ihre Individualität gewinnen kann.

Chromisulfathalogenide.

Chromichloridsulfate. Ein von Schiff [108]) aufgefundenes Chromichloridsulfat wurde von Recoura [439]) näher untersucht. Später hat sich dann herausgestellt, daß verschiedene z. T. isomere, z. T. polymere Chloridsulfate vorhanden sind, deren Konstitution sich durch Molekelgewichtsbestimmungen, physikalische Eigenschaften und das verschiedene Verhalten der Cl- und SO_4-gruppen beim Fällen mit $Ag^{\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ feststellen ließ. Die Deutung der Versuchsergebnisse hat etwas gewechselt; am einwandfreiesten scheint die von Bjerrum [492]) vorgeschlagene und durch Versuche ausgezeichnet gestützte Auffassung [549]), der wir hier folgen.

1. Violettes Chromichloridsulfat $CrClSO_4 \cdot 8H_2O$ entsteht nach Weinland und Krebs [505]) aus Lösungen, die auf 1 Mol violettes Chromichlorid 1 Mol H_2SO_4 enthalten. Es bildet violette Nadeln oder Platten, ist in der gleichen Menge Wasser löslich, verliert über H_2SO_4 2 Mole H_2O. Aus der angesäuerten Lösung wird alles Chlor durch $Ag^{\cdot}$ sofort, SO_4 durch $Ba^{\cdot\cdot}$ aber erst allmählich gefällt. Dies kann nach Bjerrum [492]) und Weinland und Krebs [504]) nicht so gedeutet werden, daß die SO_4-gruppe komplex gebunden ist, da auch in normalen Salzen (K_2SO_4) in Gegenwart von viel Säure $BaSO_4$ nur langsam ausfällt. Aus Gefrierpunktsbestimmungen ergab sich das Mol.-Gew. 156,5 ($CrClSO_4 \cdot 8H_2O = 328$) [505]). Das molare elektrische Leitvermögen einer Lösung von 1 Mol in 124,7 l Wasser bei $+1^0$ ist 116; mit der Zeit ändert es sich [505]). Die Konstitution dieser Verbindung ist $[Cr(H_2O)_6](SO_4)Cl \cdot 2H_2O$.

2. Grünes Chromichloridsulfat, Chloro-Chromisulfat, $CrClSO_4 \cdot 6H_2O$ oder $8H_2O$. Recoura [439]) und später Werner und Huber [497]) er-

hielten diese Verbindung (mit $6H_2O$) durch Kochen von violettem Chromisulfat (60 g) mit 50 ccm rauchender Salzsäure nach längerem Stehen der Lösung. Weinland und Krebs[505]) stellten durch Verdunsten einer mit 1 Mol H_2SO_4 vermischten frischen Lösung von 1 Mol dunkelgrünem Chromichlorid die Verbindung mit $8H_2O$ her, die im übrigen der Recouraschen gleicht. Aus einer 24 Stunden alten Lösung des dunkelgrünen Chlorides erhielten Weinland und Schumann[527]) durch Schwefelsäure sofort dasselbe Salz.

Die Verbindung bildet grüne flache Nadeln oder Blätter, nach dem letzten Verfahren erhält man sie in Tafeln. Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aceton; über H_2SO_4[505]) oder bei 85°[439]) geht sie über in $CrClSO_4 \cdot 5H_2O$. Über die Fällbarkeit von Chlor und SO_4 lauten die älteren Angaben wechselnd. Weinland und Schumann[527, 530]) konnten jedoch zeigen, daß durch $Ag^{\cdot}$ fast kein Chlor augenblicklich gefällt wird, während alle Schwefelsäure ionisiert ist; nach längerer Zeit ist auch das Chlor fällbar. Recoura fand für $CrClSO_4 \cdot 6H_2O$ die molare Gefrierpunktserniedrigung 2,37, für $CrClSO_4 \cdot 5H_2O$ 1,88 (gegen normal 1,85, also nur bei dem 6-Hydrat eine mäßige Dissoziation); Weinland und Krebs[505]) fanden aus den Gefrierpunkten ein Mol.-Gew. von 225 (im Mittel); mit der Zeit sinken die Gefrierpunkte der Lösungen. Das molare elektrische Leitvermögen einer Lösung mit 1 Mol in 25 l Wasser bei + 1° ist nach Weinland und Krebs[504]) zuerst 76,5 und steigt allmählich auf 100. Für eine 0,01 molare Lösung fand Bjerrum[549]) folgende allmähliche Veränderung des molaren Leitvermögens μ bei 25°:

	0	20	60	120	340	660	1400	4220 Minuten
$\mu_{25°} =$	140,0	150,0	160,5	170,0	183,7	187,0	184,1	180,1

Die Steigerung von μ ist durch Abspaltung des komplexen Chlors, die Abnahme nach dem Maximum durch Komplexbildung mit SO_4'' bedingt. Die Geschwindigkeitskonstante der Chlorabspaltung ($K = 0{,}0080$ bis 0,0039 in der ersten Stunde) entspricht dem analogen Wert bei $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$.

Die Extinktionskoeffizienten des Recouraschen Chlorosulfats sind nach Bjerrum[549]) gleichfalls mit denen des soeben genannten Chlorides identisch.

Die Konstitution dieser Verbindung ist nach allem $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl\\(H_2O)_5\end{smallmatrix}\right]SO_4 \cdot 3H_2O$; sie geht durch HCl leicht in $\left[Cr\begin{smallmatrix}Cl\\(H_2O)_5\end{smallmatrix}\right]Cl_2$ über, aus dem sie regenerierbar ist (Weinland und Schumann[527]), Bjerrum[492])).

3. Sulfatochromichlorid $Cr(SO_4)Cl \cdot 5H_2O$. Eine konzentrierte wässerige Lösung von Recouras grünem Chromisulfat (hergestellt durch längeres Erhitzen von violettem Sulfat auf 80°) gab 3 Stunden nach ihrer Bereitung beim Sättigen mit Salzsäure unter starker Kühlung ein schmutzig grünes Pulver (mikroskopische Würfel) der angegebenen Zusammensetzung, während aus älteren Lösungen chlorreichere Sulfatochloride sich bildeten. Aus der grünen wässerigen Lösung des Salzes wird — genau umgekehrt wie bei dem unter 2. beschriebenen Salz — durch $Ba^{\cdot\cdot}$ kein Sulfat, durch $Ag^{\cdot}$ aber sofort alles Chlor gefällt, woraus sich die Konstitution $\left[Cr\begin{smallmatrix}SO_4\\(H_2O)_5\end{smallmatrix}\right]Cl$ ergibt. Eine Gefrierpunktsbestimmung führte zu dem Mol.-Gew. 132,4 ($\frac{1}{2}CrClSO_4 \cdot 5H_2O = 136{,}8$), deutet also auf nahezu vollständige binäre Ionisation (Weinland und Schumann[530])).

4. Polymeres grünes Chromichloridsulfat $[CrCl(SO_4)\cdot 6H_2O]_2$. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer konzentrierten Lösung von violettem Chromisulfat und dunkelgrünem Chromichlorid erhielten Werner und Huber[497]) einen grünen kristallinischen Niederschlag, isomer mit dem Recouraschen Salz (Nr. 1) und ihm auch sonst in bezug auf Fällbarkeit der Säurereste ähnlich.

Die Konstitution dieser Verbindung ist auf Grund ihrer Darstellung $[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2\left[Cr^{Cl_2}_{(H_2O)_4}\right] + 2H_2O$. Dieser Auffassung von Werner und Huber schloß sich auch Bjerrum[492]) an, der zeigen konnte, daß durch Salzsäuregas die Hälfte des Chroms als violettes Chlorid ausfällbar ist. Für das molare elektrische Leitvermögen (μ) einer 0,0098 molaren Lösung bei 25° fand Bjerrum[549]) t Minuten nach der Auflösung folgende Zahlen:

t =	0	20	60	360	1420	2720	7400 Minuten
$\mu_{25°}$ =	125,0	147,1	166,9	188,7	188,6	184,9	183,6 rec. Ohm.

Das Ansteigen ist auf Ionisation des Chlors, der Abfall nach dem Maximum auf Komplexbildung mit SO_4'' zurückzuführen. Die Geschwindigkeit der Chlorionisation erfolgt in demselben Zeitmaß wie bei $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl\cdot 2H_2O$.

Die Extinktionskoeffizienten der Lösung sind identisch mit den additiv für $^1/_2$ $[CrCl_2(H_2O)_4](SO_4)_2[Cr(H_2O)_6]$ berechneten. Alle diese Messungen bestätigen sicher die oben angegebene Konstitution.

Aus dunkelgrünem Chromichlorid, Aluminiumsulfat und Schwefelsäure konnten Werner und Huber[497]) eine analoge dunkelgrüne kristallisierte Verbindung $[Al(H_2O)_6](SO_4)_2[CrCl_2(H_2O)_4]\cdot 2H_2O$ erhalten; Bjerrum[550]) hat außerdem noch $[V(H_2O)_6](SO_4)_2[CrCl_2(H_2O)_4]\cdot 2H_2O$ erhalten, nicht aber die Analoga mit Fe^{III}, Ti^{III}, Mn^{III} und Co^{III}.

Doppelsalze, die gleichzeitig Chlor und Schwefelsäure enthalten, stellten Weinland und Schumann[520]) aus Lösungen von dunkelgrünem Chromichlorid und Ammoniumsulfat dar, und zwar aus neutraler Lösung $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl\cdot 2(NH_4)_2SO_4\cdot 2H_2O$, vier- oder sechsseitige grüne Tafeln; aus schwefelsaurer Lösung $[CrCl_2(H_2O)_4]_2SO_4\cdot H_2SO_4\cdot 3(NH_4)_2SO_4$, feine grüne Nadeln.

Chromibromidsulfate. Das Analogon des Recouraschen Salzes $CrBrSO_4\cdot 6H_2O = [CrBr(H_2O)_5]SO_4\cdot H_2O$ haben Werner und Huber[497]) aus violettem Chromisulfat und Bromwasserstoffsäure erhalten. Es bildet dunkelgrüne, glänzende Kristalle (Bjerrum[550])).

$[CrBr_2(H_2O)_4]\,[Cr(H_2O)_6](SO_4)_2\cdot 2H_2O$ erhielt Bjerrum[550]) aus den Komponenten durch Fällen mit Schwefelsäure; ähnlich die Analoga

$[CrBr_2(H_2O)_4]\,[Al(H_2O)_6](SO_4)_2\cdot 2H_2O$,

$[CrBr_2(H_2O)_4]\,[Fe(H_2O)_6]\,(SO_4)_2\cdot 2H_2O$,

$[CrBr_2(H_2O)_4]\,[V(H_2O)_6]\,(SO_4)_2\cdot 2H_2O$, die alle dunkelgrüne, sehr kleine Kristalle bilden.

Chromidithionat $Cr_2(S_2O_6)_3\cdot 18H_2O$. Beim Auflösen von Chromihydroxyd in überschüssiger Dithionsäure oder bei der Umsetzung von Bariumdithionat mit Chromisulfat erhält man eine Lösung dieses Salzes, aus der es beim freiwilligen Verdunsten in blauvioletten regulären Oktaedern auskristallisiert; es ist auch in Alkohol leicht löslich (Berlin[25]), Klüss[253])). Die Lösung wird beim Erwärmen grün, in der Kälte wieder violett.

Ein basisches Salz $3Cr_2O_3 \cdot 4S_2O_5 \cdot 24H_2O$ entsteht bei Anwendung von überschüssigem Chromihydroxyd nach dem Einengen als grüne, amorphe, sehr hygroskopische Masse, die sich auch in Alkohol löst[253]).

Chromiselenit. Eine Lösung von Natriumselenit fällt aus einer Chromalaunlösung einen grünen, amorphen, voluminösen Niederschlag eines basischen Salzes, das bei der Behandlung mit überschüssiger seleniger Säure bei gewöhnlicher Temperatur in mikroskopische Kristalle von normalem Chromiselenit $Cr_2(SeO_3)_3 \cdot 15H_2O$ übergeht, die bei 100° 10 Mole Wasser verlieren. In der Kälte löst sich das normale Selenit in 15 Molen seleniger Säure nicht auf; wird es damit bei 60° trocken gedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, so geht hauptsächlich selenige Säure und nur wenig Chrom in Lösung, und es verbleibt ein grünes Kristallpulver $Cr_2O_3 \cdot 4SeO_2 \cdot 13H_2O$, das in Wasser nicht, in Salzsäure langsam löslich ist. Bei der analogen Behandlung des normalen Selenites mit sehr großem Überschuß seleniger Säure verbleibt ein flockig kristallisiertes Pulver der Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 5SeO_2 \cdot 9H_2O$, das bei 100° 6 Mole Wasser verliert (Nilson[178])). Nach Bildungsweise und Verhalten scheint es sich bei diesen sauren Seleniten um Analoga von Recouras Chromisulfatschwefelsäuren zu handeln.

Chromiselenat ist bisher nicht dargestellt worden; wohl aber kennt man Chromiselenalaune, die genau wie die entsprechenden Sulfate hergestellt werden können (Wohlwill[119])); sie sind diesen scheinbar völlig isomorph, wenigstens erhielt v. Gerichten[170]) aus gemischten Lösungen von $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SeO_4$ sowie $Cr_2(SeO_4)_3 + K_2SO_4$ dem gewöhnlichen Chromalaun gleiche Oktaeder.

$KCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $d_{17,3°} = 2{,}078$
$NH_4Cr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $d_{20°} = 1{,}984$
$RbCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $d_{17,9°} = 2{,}219$
$TlCr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Pettersson[171])

Die Selenalaune von Na, K, Rb, Cs, Tl, Äthylammonium, Propylammonium hat auch Fabre[239]) in rotvioletten Oktaedern (mit violetter Lösung) dargestellt. Einen Vergleich der Molekularvolumina der Chromisulfat- und -selenatalaune hat Pettersson[171]) durchgeführt.

Für Cäsium-Chromselenatalaun fanden Ephraim und Wagner[1391]) die folgenden Dampfspannungen des Hydratwassers:

t =	50°	61°	72°	80°	90°	95°
p =	15	56	119	207	370	461 mm Hg.

Chromitellurit und **Chromitellurat** sind als amorphe Niederschläge durch doppelte Umsetzung erhalten worden.

Chrominitrat. $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ kristallisiert aus einer Lösung von Chromihydroxyd in viel überschüssiger Salpetersäure in schiefrhombischen Prismen, die bei 36,5° (kongruent?) zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Ein wasserärmeres Hydrat $Cr(NO_3)_3 \cdot 7{,}5H_2O$ erhielt Jovitschitsch[1194]) beim Erhitzen von geglühtem Chromioxyd mit Salpetersäure von der Dichte 1,4 im Rohr auf 160° in großen monoklinen Prismen vom Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}425:1:1{,}1158$, mit dem Neigungswinkel $\beta = 93°\,10'$, die im durchfallenden Licht rot, im auffallenden dunkelbraun sind, sich an der Luft nicht verändern und in Wasser und Alkohol lösen. Dasselbe 7,5-Hydrat gewann Halse[1231]) auch durch langsames Verdunsten einer Lösung von Chromihydroxyd in verdünnter Salpetersäure in violetten, nicht zerfließlichen

Kristallschuppen vom Schmelzpunkt 100°. Ob diese beiden 7,5-Hydrate übereinstimmen, erscheint noch fraglich; denn abgesehen von den großen Unterschieden der äußeren Erscheinung konnte Jovitschitsch aus seinem Hydrat durch vorsichtiges Entwässern ein taubengraues 4,5-Hydrat erhalten, während Halse Entweichen von Salpetersäure und Bildung basischer Salze beobachtete. Auf das Wachstum gewisser Pflanzen soll Chrominitrat fördernd einwirken[1322].

Chrominitratlösungen. Die wässerige Lösung von Chrominitrat ist im auffallenden Lichte blauviolett, im durchfallenden rot (Absorptionsspektrum s. S. 69); beim Erhitzen wird sie grün, doch kehrt beim Abkühlen die violette Farbe sehr schnell zurück, schneller und vollständiger als bei allen anderen Chromisalzen (Ordway[85, 103]). Aus der geringen Tendenz des NO_3'-Ions zur Komplexbildung ist dies starke Vorherrschen der violetten Form des Nitrates durchaus erklärlich.

Dichten und Gefrierpunkte (Jones und Getman[467]):

m = Mol/l	d 18°	Gefrierpunkt Δ	Molare Gefrierpunktserniedrigung Δ/m
0,0467	—	— 0,280°	6,00
0,0934	1,017	— 0,553°	5,90
0,1868	1,035	— 1,143°	6,12
0,3736	1,069	— 2,493°	6,68
0,5604	1 102	— 4,153°	7,41
0,9340	1,172	— 8,80°	9,42
1,1208	1,203	— 11,57°	10,32
1,3076	1,234	— 14,67°	11,22
1,4944	1,265	— 19,14°	12,81
1,8680	1,334	— 29,50°	15,78

Nach Traube[305]) beträgt die Dichte für Lösungen von

	3,39	7,55	16,57	29,08 Proz.
$d_{15°}$ =	1,027	1,063	1,146	1,283

Das molare elektrische Leitvermögen μ von Chrominitratlösungen haben Jones und Jacobson[545]) gemessen*) (umgerechnet auf Ohm):

l/Mol	2	8	16	32	128	512	1024	2048
$\mu_{0°}$	92,9	125,3	138,3	147,6	158,8	201	216	224
$\mu_{18°}$	119,5	163,2	180,9	193,9	212	270	292	315
$\mu_{25°}$	164,9	228	254	275	305	395	440	467

Bei höheren Temperaturen ist das molare Leitvermögen (μ) von violettem Chrominitrat von West und Jones[1155]) und von Shaeffer und Jones[1264]) gemessen worden; hier folgen die auf Ohm umgerechneten Mittelwerte der beiden gut übereinstimmenden Reihen:

l Mol	2	4	8	16	32	128	512	1024	2048
$\mu_{35°}$	192,3	243	279	312	343	417	504	549	595
$\mu_{50°}$	247	309	357	406	445	548	673	738	799
$\mu_{65°}$	297	389	445	504	560	705	869	953	1032

Für verdünnte Chrominitratlösungen (mit m Mol/l) hat Bjerrum[516]) das molare Leitvermögen (μ) bei 19,8° bestimmt und daraus den Hydrolysengrad (α) und die Hydrolysenkonstante (K) der Reaktion

*) Eine ältere Messungsreihe von Jones und Getman[467]) ist nach Privatmitteilung weniger zuverlässig als die oben angeführte.

$$Cr(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows Cr(NO_3)_2OH + HNO_3 \text{ oder}$$
$$Cr\cdots + H_2O \rightleftarrows Cr(OH)\cdot\cdot + H\cdot$$
$$K = \frac{[H\cdot]\,[Cr(OH)\cdot\cdot]}{[Cr\cdots]} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}\,m \text{ berechnet:}$$

m	$\mu_{19,8^0}$	α	K
0,02	265,7	0,050	$0,52 \cdot 10^{-4}$
0,01	290,1	0,072	0,56 „
0,005	316,0	0,090	0,45 „
0,0025	345,2	0,142	0,49 „
0,00125	374,8	0,186	0,53 „
0,000625	406,5	0,260	0,57 „
		Mittel:	$0,54 \cdot 10^{-4}$

Beim Erhitzen von $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ auf 100° bleibt unter Verlust eines Teiles der Salpetersäure eine dunkelgrüne, zähe, wasserlösliche Masse zurück, die sich beim weiteren Erhitzen z. T. zu Chromat oxydiert; in der Rotglut entsteht Cr_2O_3 (Ordway[85, 103]). Bei Zusatz von Alkali zu einer Chrominitratlösung tritt ein Hydroxydniederschlag erst auf, wenn mehr als $^2/_3$ der vorhandenen Säure neutralisiert sind; dies beweist, daß $Cr(NO_3)_3$ viel $Cr(OH)_3$ in Lösung halten kann. Tatsächlich hat man vielfach beobachtet, daß HNO_3 viel mehr $Cr(OH)_3$ löst, als der Säure entspricht, und daß eine Lösung des Nitrates große — nach Temperatur und Konzentration der Lösung und nach Natur und Alter des Hydroxydes wechselnde — Mengen Hydroxyd aufzunehmen vermag. Solche „basischen Lösungen" sind grün gefärbt und liefern beim Eindampfen amorphe grüne Massen von „basischen Nitraten", über deren Zusammensetzung sehr verschiedene Angaben gemacht werden. Irgendwelche Grundlagen zur Beurteilung der chemischen Individualität der basischen Nitrate sind nicht vorhanden.

Chromichloridnitrat. Die Lösung von basischem Chromichlorid $CrCl_2(OH)$ in Salpetersäure liefert beim Einengen glänzende, nicht kristallinische, sehr hygroskopische Blättchen der Zusammensetzung $CrCl_2NO_3$ (? aq.), die beim schwachen Erhitzen chromylchloridhaltige Dämpfe liefern. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Aus dem basischen Chlorid $CrCl(OH)_2$ und verdünnter Salpetersäure entsteht das hygroskopische $CrCl(NO_3)OH$ (Schiff[127]).

Chromisulfatnitrat. Beim Auflösen basischer Chromisulfate in Salpetersäure erhielt Schiff[127]) dunkelgrüne Lösungen, die beim Abdampfen bei 80 bis 90° und Trocknen bei 100° je nach dem Basizitätsgrade der angewandten Sulfate grüne oder braune Produkte der Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot N_2O_5$ und $Cr_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 2N_2O_5$ lieferten. Diese sind in Wasser leicht löslich und enthalten einen Teil der Schwefelsäure in komplexer Bindung. Ihre Individualität muß zunächst noch fraglich bleiben.

Chromihypophosphit $Cr(H_2PO_2)_3 \cdot 2H_2O$ erhielten Mawrow und Zonew[1348]), als sie eine Lösung von unterphosphoriger Säure mit Chromihydroxyd absättigten und eindampften, als grüne amorphe Masse; wenig löslich in kaltem, reichlicher löslich in heißem Wasser, vollständig löslich in verdünnten Säuren. Aus KH_2PO_2 und Chromalaunlösung konnte die entsprechende Verbindung nicht erhalten werden.

Bei der Wechselzersetzung von $Ba(H_2PO_2)_2$ mit $Cr_2(SO_4)_3$ entsteht nach Wurtz[67]) durch Eindampfen der Chromihypophosphitlösung eine dunkelgrüne

amorphe Masse von basischem Chromihypophosphit $Cr_2O(H_2PO_2)_4 \cdot 4H_2O$; die Existenz dieser Verbindung wird bezweifelt [1348]).

Chromiphosphit entsteht nach Rose [13]) bei der Umsetzung von Ammoniumphosphit mit Chromichlorid als grüner Niederschlag, der beim Erhitzen Wasserstoff abgibt.

Chromiphosphate. Chromiorthophosphat existiert in mehreren Hydratformen und als Anhydrid. Isomerien zwischen violetten und grünen Salzen sind noch nicht bekannt.

Violettes Chromiorthophosphat-6-Hydrat $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ fällt aus einer violetten, mäßig konzentrierten Chromalaunlösung bei Zusatz von wenig Dinatriumhydrophosphat als rötlichgraue, anfangs voluminös-gelatinöse Fällung, die allmählich dunkler und kristallinisch wird und sich zuletzt in kleine, trikline, dunkelviolette, glänzende Kristalle von der Dichte $d_4^{14} = 2{,}121$ verwandelt*) (Rammelsberg [66]), Schiff [468]), Joseph und Rae [1394])). Wasserentziehende Mittel färben es grün (Etard [191])). Beim Stehen in der Lauge oder beim Kochen mit Wasser bildet sich daraus grünes kristallisiertes 4-Hydrat $CrPO_4 \cdot 4H_2O$ von der Dichte $d_{32,5^\circ} = 2{,}10$ [1394]). Bei 100° verliert das violette 6-Hydrat nach Schiff schnell 3 Mole Wasser, das vierte sehr langsam, wobei es grün wird. Nach Joseph und Rae [1394]) erhält man beim Erhitzen von $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ sofort $CrPO_4 \cdot 2H_2O$.

Grünes Chromiorthophosphat-3-Hydrat $CrPO_4 \cdot 3H_2O$ [nach Joseph und Rae [1394]) aber 4-Hydrat] erhält man aus violetten Chromalaunlösungen durch überschüssiges Na_2HPO_4 als grünlichen flockigen Niederschlag. Auch grüne Chromisalzlösungen geben mit Na_2HPO_4 einen voluminösen grünen Niederschlag (Rose [13])), der sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Mineralsäuren und kalten Alkalien löst und aus den letzten Lösungen durch Kochen wieder abgeschieden wird (Dowling und Plunkett [109])); es bleibt dann jedoch Phosphorsäure in Lösung (Kämmerer [174])).

Grünes Chromiorthophosphat-2-Hydrat $CrPO_4 \cdot 2H_2O$ entsteht nach Schiff [468]) und Joseph und Rae [1394]) als lebhaft blattgrünes Pulver beim Kochen der anderen Hydrate mit Essigsäureanhydrid. Es hat die Dichte $d_{32,5^\circ} = 2{,}42$ [1394]).

Wasserfreies Chromiorthophosphat entsteht beim Glühen der Hydrate; es ist ein in der Hitze schwarzes, in der Kälte graurotes Pulver (Vauquelin [1]), Schiff [468])), von der Dichte $d_{32,5^\circ} = 2{,}94$; sehr beständig und nur durch fast siedende Schwefelsäure angreifbar (Joseph und Rae [1394])). Carnot [214]) hat zur quantitativen Bestimmung des Chroms die Fällung als Phosphat in schwach saurer, natriumacetathaltiger, siedender Lösung empfohlen.

Das Absorptionsspektrum einer Lösung von Chromihydroxyd in Phosphorsäure ist charakterisiert durch geringe Absorption im Grün (Lapraik [284])).

Saures Chromiorthophosphat $CrH_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ kristallisiert in asymmetrischen Kristallen (gemessen von Haushofer [217])).

Doppelsalze von Chromiorthophosphat (Cohen [522])). Aus schwach saurer Chromichloridlösung entsteht bei 80° durch Diammoniumphosphat (in bestimmten Mengenverhältnissen) ein grüner, gelatinöser Niederschlag, der allmählich körnig wird. Nach dem Trocknen bei 100° ist die Zusammen-

*) Saure Reaktion der Lösung ist für die Bildung der Kristalle erforderlich.

setzung $2CrPO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4 \cdot 3H_2O$; bei Verminderung des Säuregehaltes entstehen basische Doppelsalze. Aus essigsaurer Chromichloridlösung erhielt Cohen durch Dinatriumphosphat beim Erhitzen einen grünen, gelatinösen, allmählich körnig werdenden Niederschlag $2CrPO_4 \cdot Na_2HPO_4 \cdot 5H_2O$.

Chromipyrophosphat $Cr_4(P_2O_7)_3$ wurde in Form eines Hydrats aus Chromalaunlösungen durch Natriumpyrophosphat in der Kälte als schmutzigroter, in der Hitze als blaßgrüner Niederschlag von Schwarzenberg[78]) erhalten; es färbt sich bei 100° dunkler und wird beim Glühen wasserfrei. Es ist löslich in Alkalipyrophosphatlösungen, starken Säuren und Kaliumhydroxyd. Die tiefgrünen Lösungen in Alkalipyrophosphaten geben mit Ammoniumsulfid nicht mehr die Cr···reaktionen (Persoz[80])).

Beim längeren Stehen der Alkali-Chromipyrophosphatlösungen kristallisieren die Alkalisalze einer komplexen Chromipyrophosphorsäure $H[CrP_2O_7]$ aus; es gelang Rosenheim und Triantaphyllides[1347]) auf diesem Wege folgende Verbindungen herzustellen:

$Na(CrP_2O_7) \cdot 8H_2O$, graugrün; geht an der Luft in hellgrünes 5-Hydrat über;

$K(CrP_2O_7) \cdot 5H_2O$, hellgrünes kristallinisches Pulver;

$(NH_4)(CrP_2O_7) \cdot 6H_2O$, grünlich-graues Kristallpulver (Säulen).

Diese Salze sind in kaltem Wasser wenig löslich und zersetzen sich mit heißem Wasser; der Chromipyrophosphatkomplex ist nur wenig beständig.

Ein Chromi-Natrium-pyrophosphat $NaCrP_2O_7$ erhielt auch Wallroth[219]) beim Schmelzen von Cr_2O_3 mit $Na(NH_4)HPO_4$.

Chromimetaphosphat $Cr(PO_3)_3$ bildet sich beim Eindampfen einer Lösung von $Cr(OH)_3$ in Phosphorsäure und Erhitzen auf 316° (Maddrell[79])), ferner beim Erhitzen von Chromisulfat mit HPO_3 (Johnson[264])) und in orthorhombischen durchsichtigen Kristallen beim Schmelzen von Cr_2O_3 mit HPO_3 (Hautefeuille und Margottet[218]), Colani[1323])). Das amorphe Salz hat die Dichte $d = 2{,}974$ (nach Joseph und Rae $d_{32{,}5°} = 2{,}93$[1394])), ist schön grün (in der Hitze braun) gefärbt und in Wasser und Säuren unlöslich.

Kolloidales Chromiphosphat erhielt Sell[469]) durch Dialyse einer Lösung von $CrCl_3$, $(NH_4)_2HPO_4$ und NH_3.

Technische Anwendung finden Chromiphosphate als Pigmente für Malerei:

Arnaudons Grün wird hergestellt durch Erhitzen von 128 Teilen Na_2HPO_4 mit 149 Teilen $K_2Cr_2O_7$ auf 170 bis 180° und Auswaschen mit Wasser; es widersteht Säuren und Alkalien.

Plessys Grün bereitet man durch Kochen einer Lösung von Knochenerde in Salzsäure mit Kaliumbichromat und Zucker[177]).

Carnot[214]) stellte einen grünen Farbstoff durch Kochen von Alkalichromatlösung mit $Na_2S_2O_3$ in Gegenwart von Phosphorsäure her.

Chromiarsenit $CrAsO_3$ bildet sich bei längerem Erhitzen konzentrierter Lösungen von Kaliummetatetraarsenit ($K_2As_4O_7$) mit Chromisulfat als dunkelgrüner Niederschlag, der von beigemengtem As_2O_3 durch Lösen in HCl und Fällen mit NH_3 befreit wird. Das trockene Salz löst sich in Säuren und Alkalien, nicht in Ammoniak; beim Glühen tritt vollständige Zersetzung ein (Reichard[294])).

Chromiorthoarsenat ist mit Sicherheit nicht bekannt; zwar weiß man, daß in Chromisalzlösungen Kaliumarsenat eine grüne, As_2O_3 in Kaliumbichromatlösung eine gelbgrüne Fällung erzeugt, die diesem Salz entsprechen

könnten[65]), doch liegen keine Analysen vor. Dagegen sind gut kristallisierte Doppelsalze des Chromiorthoarsenates, nämlich Chromi-Kaliumorthoarsenat $K_3Cr_2(AsO_4)_3$ und Chromi-Natriumorthoarsenat $Na_3Cr_2(AsO_4)_3$ durch Schmelzen des Alkalimetaarsenates mit Chromioxyd unter Zusatz von 20 Proz. KCl erhalten worden. Das erste bildet grüne Prismen, das letzte grüne Rhombendodekaeder (Lefèvre[279])).

Chromipyroarsenat $Cr_4(As_2O_7)_3$ entsteht beim Schmelzen von Kalium- oder Natriummetaarsenat mit wenig (7 Proz.) Cr_2O_3 in durchsichtigen grünen Prismen, die auch von heißen konzentrierten Säuren nicht angegriffen werden[279]).

Recht verwickelte und noch wenig aufgeklärte Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von arseniger Säure auf Chromate (Schweitzer[65]), Tarugi[328])). Es handelt sich dabei um ganz undurchsichtige Reaktionen, bei denen weder die Oxydationsstufe des Chroms sicher bekannt, noch die Individualität der nicht kristallisierten Stoffe bewiesen ist.

Chromimetaantimonat $Cr(SbO_3)_3 \cdot 14H_2O$ entsteht als bläulichgrüner Niederschlag beim Vermischen von Chromalaunlösung mit Kaliummetaantimonatlösung; er wird beim Erhitzen grau ohne Glimmerscheinung (Beilstein und Bläse[265])).

Chromicarbonat (?). Aus Chromisalzen werden durch Alkalicarbonate grau- oder blaugrüne Niederschläge gefällt, die als basische Chromicarbonate zu betrachten sind. Ihr Gehalt an Kohlensäure ist je nach Temperatur, Konzentration und den sonstigen Fällungsbedingungen verschieden, so daß man die Zusammensetzung von $Cr_2O_3 \cdot 2CO_2$ bis $4Cr_2O_3 \cdot CO_2$ angegeben findet. Natürlich enthalten sie auch Wasser, bei dessen Austreibung auch Kohlendioxyd weggeht. In Alkalicarbonat- und -bicarbonatlösungen sind die Chromicarbonate löslich, was auf Bildung von Doppelcarbonaten deutet, die denn auch beim Abkühlen heißer Lösungen von Chromicarbonaten in Alkalicarbonaten erhalten werden konnten, aber nicht analysiert worden sind[70, 100, 110, 132]).

Nach Jowitschitsch[1317]) absorbiert reines feuchtes Chromihydroxyd an der Luft CO_2.

Chromiformiate und Chromiacetate.

Eine Arbeit Werners[531]), ergänzt durch Untersuchungen von Weinland[532, 556, 557]), hat auf diesem Gebiet folgende interessanten Ergebnisse geliefert:

Es existieren 2 Verbindungsreihen von Fettsäuresalzen des dreiwertigen Chroms: 1. Normale Salze $[Cr(H_2O)_6]R_3 \cdot aq$ von auffällig, je nach dem Säurerest wechselnder Färbung, mit blaugrünen Lösungen, die leicht in bekannte Hexaquosalze (z. B. blaues Chlorid) übergehen.

2. Komplexsalze der Typen $[Cr_3R_6(OH)_2] \cdot X'$, $[Cr_3R_6(H_2O)(OH)] \cdot\cdot X'_2$ und $[Cr_3R_6(H_2O)_2] \cdot\cdot\cdot X'_3$ (R = Fettsäurerest, X = mannigfaltige Säurereste), in denen die R-Ionen analytisch nicht mehr nachweisbar sind und die Hydroxylgruppen nicht salzbildend wirken (Hydroxoverbindungen nach Werner). Diese höchst auffällig zusammengesetzten und z. T. sehr beständigen Komplexe sind erhalten worden von Ameisen- und Essigsäure, z. T. auch von Propion-, Butter-, Valerian-, Isovalerian-, Capron-, Isocapron-, Heptyl-, Capryl-, Nonylsäure und von den halogenierten Essigsäuren.

Die Beziehungen der drei genannten Typen ergeben sich aus den Gleichungen

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(OH)_2\\R_6\end{matrix}\right]^{\cdot}X' + H{\cdot}X' \rightarrow \left|Cr_3\begin{matrix}(OH)\\(OH\cdot H)\\R_6\end{matrix}\right|^{\cdot\cdot}X'_2$$

$$\left|Cr_3\begin{matrix}(OH)\\(OH\cdot H)\\R_6\end{matrix}\right|^{\cdot\cdot}X'_2 + H{\cdot}X' \rightarrow \left[Cr_3\begin{matrix}(OH\cdot H)_2\\R_6\end{matrix}\right]^{\cdots}X'_3$$

Vgl. Werners Theorie im Abschnitt „Chromiammine" S. 205. Viele andere Komplexsalze der Fettsäuren sind später von Weinland und seinen Schülern aufgefunden worden.

Chromiformiat. Das normale Salz $[Cr(H_2O)_6](HCO_2)_3$ erhielt Werner[531]) aus $[Cr(OH)_2(H_2O)_4]_2SO_4$ (s. S. 151) und Ameisensäure von der Dichte 1,2 als graugrünes Kristallpulver; die konzentrierte Lösung ist im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden rot, die verdünnte Lösung ist grün.

Ein Natriumdoppelsalz $[Cr(HCO_2)_6]Na_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$ scheidet sich nach Weinland und Reihlen[1281]) aus einer mit 12 bis 14 Molen HCO_2Na versetzten Lösung von 1 Mol Chrominitrat in grünvioletten rhomboedrischen Kristallen aus; seine Lösung wird durch Ammoniak erst in der Hitze gefällt.

Ein komplexes Chromiformiat $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]HCO_2 \cdot 5\,H_2O$ ist zuerst von Häussermann[295]) (der 4,5 H_2O fand) dargestellt und von Werner[531]) näher untersucht worden. Es entsteht beim Abkühlen einer aus feuchtem Chromihydroxyd und Ameisensäure (d = 1,15 bis 1,20) hergestellten Lösung*) in grünen, verfilzten Nadeln, die sich aus heißem Wasser umkristallisieren lassen. Sie verlieren bei 100° 4 H_2O. $^6/_7$ der vorhandenen Ameisensäure sind komplex gebunden (nicht nachweisbar); die Hydroxylgruppen sind nicht salzbildend. Das Formiat kann zum Beizen von Baumwolle Verwendung finden. Das Absorptionsspektrum der Lösung von Chromihydroxyd in Ameisensäure hat Lapraik[284]) bestimmt.

Aus dieser Komplexverbindung hat Werner[531]) durch Einwirkung von Säuren oder durch doppelte Umsetzung eine ganze Reihe Salze desselben Kations hergestellt:

Nitrat $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]NO_3 \cdot 5\,H_2O$, dunkelgrün, leicht löslich.

Chlorid $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]Cl \cdot 5\,H_2O$, lauchgrüne Nadeln, weniger löslich als Nitrat.

Bromid $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]Br \cdot 5\,H_2O$, blaßgrüne Nädelchen.

Jodid $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]J \cdot 5\,H_2O$, dunkelgrüne, sehr leicht lösliche Nadeln.

Sulfat $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]_2SO_4 \cdot 5\,H_2O$, hellgrüne Nädelchen, sehr wenig löslich.

Dithionat $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]_2S_2O_6 \cdot 5\,H_2O$, hellgrüne Nadeln.

Chloraurat $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]AuCl_4 \cdot 5\,H_2O$, dunkelgelbgrüne Kristalle.

Das Hydroxyd $[Cr_3(OH)_2(HCO_2)_6]OH \cdot 5\,H_2O$, die freie Base all dieser Salze entsteht aus dem Nitrat durch Ammoniak in hellgrünen, sehr wenig löslichen Nadeln.

Dieser Salzreihe nahe verwandt sind die folgenden, von Weinland und Dinkelacker[556]) dargestellten Verbindungen:

*) Nach Weinland[556]) auch aus Chromsäure und wässeriger Ameisensäure.

$\left[Cr_3 \begin{matrix}(HCO_2)_6\\(OH)\\(H_2O)\end{matrix}\right]CrO_4 \cdot 9H_2O$, dunkelolivgrüne Prismen aus dem komplexen Chromiformiat und konzentrierter Chromsäure.

$\left[Cr_3 \begin{matrix}(HCO_2)_6\\(H_2O)_2\end{matrix}\right](HCO_2)_3 \cdot 4H_2O$, grünes Pulver aus dem komplexen Chromiformiat und wasserfreier Ameisensäure; die Verbindung ist — bis auf den Wassergehalt — polymer mit normalem Formiat.

Über die Herstellung technischer Chromiformiatlösungen durch Umsetzung neutraler oder basischer Chromisalze mit festem oder gelöstem Natriumformiat berichten 4 Patente von Wolff [1234]).

Chromiacetat.

Das normale Salz und seine Umwandlungsprodukte.

Normales Chromiacetat $[Cr(H_2O)_6](CH_3CO_2)_3 \cdot 6H_2O$ erhielt zuerst (aber mit $5H_2O$) Recoura [348]) bei Behandlung von frischem Chromihydroxyd mit Eisessig, später Higley [460]) und Werner [531]) auf dieselbe Weise und der letzte auch aus Dihydroxo-tetraquo-Chromsulfat (s. S. 151) und Eisessig*). Es bildet blauviolette, flachnadelige Kristalle, die leicht von Wasser aufgenommen werden zu einer im auffallenden Lichte blauen, im durchfallenden roten Lösung. In verdünnter Lösung ist das Salz hydrolysiert, und zwar nach Werner im Sinne der Gleichung

$$[Cr(H_2O)_6](CH_3CO_2)_3 \rightleftarrows \left[Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]CH_3CO_2 + 2\,CH_3COOH.$$

Von West und Jones [1155]) sind Messungen des Leitvermögens von Chromiacetatlösungen mitgeteilt worden; doch fehlt jede Angabe über Farbe und Herstellung der Lösungen.

Die frische Lösung zeigt nach Recoura [348]) die Reaktionen des normal dissoziierenden Acetates, nach einigen Stunden sind aber die Reaktionen der Cr···-Ionen verschwunden, und dann soll die — noch violette — Lösung, nach Neutralisationswärme und Gefrierpunktsbestimmungen, die Verbindung $[Cr(OH)_2(CH_3CO_2)](CH_3COOH)_2$ — Chromimonoacetatdiessigsäure — enthalten, die in fester Form nicht isolierbar war. Beim Konzentrieren der Lösung über Schwefelsäure oder Eisessig kristallisieren violette Blättchen — $Cr(CH_3CO_2)_3 \cdot H_2O$ — aus, die an der Luft 1 Mol Essigsäure verlieren und wenig wasserlöslich sind; ihre wässerige Lösung zeigt nicht die Cr···-Reaktionen, wird wie eine einbasische Säure neutralisiert und soll $[Cr(OH)(CH_3CO_2)_2]C_2H_4O_2$ — Chromidiacetatmonoessigsäure — enthalten. Jedenfalls bedürfen diese Angaben noch der näheren Prüfung.

Einige analytisch wichtige Tatsachen stellte Reinitzer [215]) fest: Eine mit Natriumacetat versetzte Chromisalzlösung liefert nach dem Aufkochen**) mit keinem Reagens mehr in der Kälte die Reaktionen von Cr···, in der Hitze treten sie wieder auf. Wird die Lösung mit dem Acetat nicht gekocht, so verschwinden die Cr···-Ionen allmählich. Jedenfalls stehen alle diese Veränderungen der Acetatlösungen mit der Bildung der unten beschriebenen Komplexe in Zusammenhang.

---

*) Ein von Späth [1236]) als wasserfreies normales Acetat beschriebenes grünes Salz ist später als Komplexsalz erkannt worden.

**) Cr··· wird also nicht wie Fe··· und Al··· von Natriumacetat gefällt.

Chromiacetate von nicht näher bekannter Konstitution sind noch mehrfach beschrieben worden. So erhielt Schiff[127]) aus einer Lösung von Chromihydroxyd in überschüssiger Essigsäure ein grünes Kristallpulver, das nach dem Trocknen bei 70° bis 80° die Zusammensetzung $Cr(CH_3CO_2)_3 \cdot H_2O$ hatte; mit überschüssigem Chromihydroxyd entstand eine neutrale Lösung, aus der sich beim Eindampfen ein kristallinisches Pulver $Cr(OH)(CH_3CO_2)_2$ abschied, das wasserlöslich war.

Nach Reinitzer[215]) gibt die durch Umsetzung von grünem Chromisulfat (aus CrO_3 und SO_2) mit Bleiacetat entstehende Lösung (nach Entfernung des Bleies) beim Eindampfen in der Kälte eine violettschwarze amorphe Masse, die sich wieder purpurfarben in Wasser löst. Diese Lösung wird beim Erhitzen grünstichig und liefert beim Eindampfen eine grüne amorphe Masse, die sich rein grün in Wasser löst. Weder die grüne noch die violette Lösung gibt Cr···-Reaktionen. Siehe auch die Angaben von Colson[481]).

Das Absorptionsspektrum der Lösung von Chromihydroxyd in Essigsäure ist mit dem der ameisensauren Lösung identisch (Lapraik[284])).

Komplexe Chromiacetate.

6-Acetato-3-Chromisalze.

Bei den Versuchen zur Darstellung der früher von Schützenberger[156]) beschriebenen Chrominitratacetate erhielt Werner[531]) eine Anzahl von Salzen des einwertigen Kations $\left[Cr_3\overset{(OH)_2}{(CH_3CO_2)_6}\right]^{\cdot}$ (Hexacetato-diol-trichromisalze). Das Nitrat und Chlorid der Reihe entsteht durch Auflösen von Chromihydroxyd in einem Gemisch von 6 Molen Eisessig und 1 Mol HNO_3 oder HCl und Eindampfen der Lösung, sowie auch beim Kochen von Chromichlorid oder -nitrat mit Eisessig[556]). Die anderen Salze sind durch doppelte Umsetzung zu erhalten. Alle diese dunkelgrünen Stoffe kristallisieren gut, sind in Wasser leicht löslich (die Lösungen reagieren neutral), in organischen Lösungsmitteln meist unlöslich. Sämtliche 6 Acetatreste sind analytisch nicht nachweisbar und durch Säuren nicht ersetzbar; die zwei Hydroxylgruppen wirken nicht salzbildend; bei höherer Temperatur ist das Kristallwasser völlig zu entfernen.

Fast gleichzeitig mit Werner beschrieb Weinland[532]) Salze von 2 Chromiacetatkomplexen, hergestellt aus Chromtrioxyd und Eisessig, die dem soeben charakterisierten sehr nahe verwandt sind; sie enthalten gleichfalls 6 nicht ionisierbare Acetatreste auf 3 Atome Chrom, sind jedoch zwei- und dreisäurige Basen; ihre Salze sind grün. Nach späteren Untersuchungen Weinlands[556]) entsprechen sehr wahrscheinlich die Beziehungen der verschiedenen Typen den oben (S. 177) gegebenen Gleichungen.

Diese 3 Komplexe erleiden in Lösung — bei Umsetzungen, Einwirkung von Säuren — sehr leicht wechselseitige Umwandlungen, so daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, allgemein die Bildungsbedingungen des einen oder anderen anzugeben. Auffällig ist bei der zwei- und dreisäurigen Base die Neigung zur Salzbildung mit verschiedenen Anionen.

Bemerkenswert ist es, daß Weinland und Gußmann[557]) eine Reihe von eisenhaltigen Komplexen hergestellt haben, die aus den 6-Acetato-3-Chromkomplexen dadurch entstanden gedacht werden können, daß Atom für Atom Cr^{III} durch Fe^{III} ersetzt wird; es sind die folgenden:

$\left[Cr_2Fe\begin{matrix}(OH)_2\\Ac_6\end{matrix}\right]^{\cdot}$ $\left[CrFe_2\begin{matrix}(OH)_2\\Ac_6\end{matrix}\right]^{\cdot}$ $\left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\Ac_6\end{matrix}\right]^{\cdot}$

sowie die analogen zweibasischen Verbindungen.

I. Salze von $\left[Cr_3\begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3CO_2)_6\end{matrix}\right]^{\cdot}$ (dieser Komplex sei mit $[Ko]^{I}$ bezeichnet).

Chlorid $[Ko]^{I}Cl \cdot 6H_2O$ [531]) oder $8H_2O$ [556]), große dunkelgrüne Prismen.
Bromid $[Ko]^{I}Br \cdot 6H_2O$ [531]) oder $8H_2O$ [556]), Blättchen, blaßgrün.
Perbromid $[Ko]^{I}Br_3 \cdot 4H_2O$, grün-gelbgrüne lange Prismen [556]).
Jodid $[Ko]^{I}J \cdot 6H_2O$ [531]) oder $5H_2O$ [556]), Nadeln oder Prismen.
Perjodid $[Ko]^{I}J_3 \cdot 5H_2O$ [531]), braun, wenig löslich.
Nitrat $[Ko]^{I}NO_3 \cdot 6H_2O$, Blättchen, auch in Alkohol löslich [531]).
Sulfat $[Ko]^{I}_2(SO_4) \cdot 16H_2O$, Blättchen oder Säulen [556]).
Acetat $[Ko]^{I}CH_3CO_2 \cdot 4H_2O$ oder $6H_2O$, Täfelchen [556]).
Chloraurat $[Ko]^{I}AuCl_4 \cdot 5H_2O$, blätterige Kristalle [531]).
Chloroplatinat $[Ko]^{I}_2PtCl_6 \cdot 10H_2O$, dunkelgrüne, wenig lösliche Nadeln [531, 532]).
Chlorostannat $[Ko]^{I}_2SnCl_6 \cdot 10H_2O$, wie Chloroplatinat [556]).
Chloroantimonat $[Ko]^{I}SbCl_6 \cdot 10H_2O$, grüne Nadeln, sehr wenig löslich [556]).

II. Salze von $\left|Cr_3\begin{matrix}(OH)\\(H_2O)\\(CH_3CO_2)_6\end{matrix}\right|^{\cdot\cdot}$ (= $[Ko]^{II}$).

Acetat $[Ko]^{II}(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$, grüne Blättchen [532, 556]).
„ $[Ko]^{II}(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$, grünes Salz [1236, 1282]).
Acetatchlorid $[Ko]^{II}Cl(CH_3CO_2) \cdot 4H_2O$, grüne Blättchen [532, 556]).
Acetatbromid $[Ko]^{II}Br(CH_3CO_2) \cdot 4H_2O$, sechsseitige Säulen [556]).
Acetatjodid $[Ko]^{II}J(CH_3CO_2) \cdot 3H_2O$, sechsseitige Tafeln [556]).
Acetatnitrat $[Ko]^{II}NO_3(CH_3CO_2) \cdot 1{,}5\,H_2O$, sechsseitige Tafeln [532, 556]).
Acetatchromat $[Ko]^{II}_2(CrO_4)(CH_3CO_2)_2 \cdot 8H_2O$, schwarzgrüne Säulen [556]).
Chromat $[Ko]^{II}CrO_4 \cdot 6H_2O$, schwarzgrüne Tafeln [556]).

III. Salze von $\left[Cr_3\begin{matrix}(H_2O)_2\\(CH_3CO_2)_6\end{matrix}\right]^{\cdots}$ (= $[Ko]^{III}$).

Acetat $[Ko]^{III}(CH_3CO_2)_3 \cdot H_2O$, grünliches Pulver, polymer mit Recouras normalem violetten Acetat [556]).
Acetatbichromat $[Ko]^{III}Cr_2O_7(CH_3CO_2)$, braunschwarze, vierseitige Prismen [532, 556]).
Acetatchromat $[Ko]^{III}CrO_4(CH_3CO_2) \cdot 2{,}5\,H_2O$ [532, 556]).
Chromatchlorid $[Ko]^{III}ClCrO_4 \cdot 2H_2O$, 6—8seitige Tafeln [532, 556]).
Chromatbromid $[Ko]^{III}BrCrO_4 \cdot 4H_2O$, dunkelgrüne Blättchen [556]).

6-Acetato-3-Pyridin-3-Chromisalze.

Erwärmt man die tiefgrüne konzentrierte Lösung von $\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3CO_2)_6\\(OH)(H_2O)\end{matrix}\right](CH_3CO_2)_2$ mit überschüssigem Pyridin, so wird sie nach Weinland und Gußmann [1159]) schmutzigrot, und es kristallisiert das Acetat einer neuen Basis $\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3CO_2)_6\\Py_3\\(OH)(H_2O)\end{matrix}\right](CH_3CO_2)_2$, aus dem durch Doppelzersetzung mit

Säuren oder Alkalisalzen viele andere Salze desselben Komplexes leicht zu erhalten sind. Auch die 3-Pyridin-6-Acetato-3-Chrombasis vermag 3 Reihen von Salzen zu bilden, die folgendermaßen formuliert werden:

$$\left[\begin{matrix} & Ac_6 & \\ Cr_3 & Py_3 & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right]^{\cdot} X' \qquad \left[\begin{matrix} & Ac_6 & \\ Cr_3 & Py_3 & \\ & (OH)(H_2O) & \end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} X'_2 \qquad \left[\begin{matrix} & Ac_6 & \\ Cr_3 & Py_3 & \\ & (H_2O)_2 & \end{matrix}\right]^{\cdots} X'_3$$

Sie unterscheiden sich also von den oben beschriebenen 3 Reihen nur durch den Eintritt von je 3 Pyridingruppen in den Kern.

Diese Salze sind kleinkristallin und blaßgrün gefärbt; ihre konzentrierte Lösung ist schmutzigrot, die verdünnte ist grün. Viele von ihnen sind sehr wenig löslich, insbesondere Jodid und Nitrat. Die Lösungen zeigen nicht die Cr···-Reaktionen, und erst nach längerem Kochen, wobei Pyridin und Essigsäure entweichen, oder nach Erhitzen mit HCl oder HNO_3 ist $Cr(OH)_3$ durch Ammoniak fällbar. Die Basis $\left[\begin{matrix} & (CH_3CO_2)_6 & \\ Cr_3 & Py_3 & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right]OH$ ist wesentlich stärker als der ursprüngliche pyridinfreie Komplex; ihre Lösung reagiert stark alkalisch, ist aber unbeständig. Folgende Verbindungen sind von Weinland und Gußmann [1159]) näher untersucht worden:

Salze von $[Cr_3(CH_3CO_2)_6Py_3(OH)_2]^{\cdot} = [Ko]^{I}$.

Jodid $[Ko]^{I}J$, mikroskopische Prismen, sehr wenig löslich;

Nitrat $[Ko]^{I}NO_3 \cdot 5H_2O$, Nadeln, sehr wenig löslich;

Permanganat $[Ko]^{I}MnO_4 \cdot H_2O$, violettrot, sehr wenig löslich;

Chloroplatinat $[Ko]^{I}_2PtCl_6$, mikroskopische flache Prismen, sehr wenig löslich.

Salze von $[Cr_3(CH_3CO_2)_6Py_3(OH)(H_2O)]^{\cdot\cdot} = [Ko]^{II}$.

Acetat $[Ko]^{II}(CH_3CO_2)_2$, Nadeln, ziemlich leicht löslich.

Chlorid-acetat $[Ko]^{II}Cl(CH_3CO_2) \cdot 6H_2O$, Nadeln, mäßig löslich;

Nitrat-acetat $[Ko]^{II}NO_3(CH_3CO_2) \cdot 3H_2O$, Nadeln.

Chlorostannat $[Ko]^{II}SnCl_6 \cdot 7H_2O$, Nadeln, mäßig löslich.

Salze von $[Cr_3(CH_3CO_2)_6Py_3(H_2O)_2]^{\cdots} = [Ko]^{III}$.

Acetat $[Ko]^{III}(CH_3CO_2)_3 \cdot 7H_2O$, stark löslich.

Außerdem sind noch viele andere Salze dargestellt, aber nur zum Teil analysiert worden.

6-Acetato-3-Ammoniak-3-Chromisalze.

Leitet man in die absolut alkoholische Lösung des 6-Acetato-3-Chromi-2-acetates oder des entsprechenden Chlorides Ammoniakgas ein oder versetzt man ihre wässerige Lösung mit Ammoniumacetat und starkem Ammoniak, so erhält man, wie die Untersuchungen von Weinland und Büttner [1235]) zeigen, nach einigen Stunden eine olivfarbene Flüssigkeit, in der sich die der soeben beschriebenen Pyridinverbindung entsprechende ammoniakhaltige Basis $\left[\begin{matrix} & (CH_3CO_2)_6 & \\ Cr_3 & (NH_3)_3 & \\ & (OH)_2 & \end{matrix}\right]OH$ befindet, die vorwiegend einsäurig, gelegentlich auch zweisäurig auftritt; aus ihrer Lösung sind die Salze durch Doppelzersetzung zu erhalten. Es sind kleinkristallinische, blaßgrüne, vielfach schwerlösliche Stoffe, deren Lösung olivfarben ist. Beim Umkristallisieren tritt teilweiser Zerfall des Komplexes ein, doch sind die dabei entstehenden

ammoniakärmeren Produkte nicht faßbar. Aus den Lösungen der 3-Ammoniak-6-Acetato-3-Chromisalze wird selbst beim Kochen kein $Cr(OH)_3$ gefällt; auf Zusatz von Ammoniak tritt die Fällung langsam erst in der Hitze ein; von Mineralsäuren werden sie zersetzt. Die Basis $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(NH)_3(OH)_2]OH$ ist stärker als die entsprechende ammoniakfreie Verbindung, der pyridinhaltigen aber sehr ähnlich. Das Jodid $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(NH_3)_3(OH)_2]J$, mikroskopische sechsseitige Täfelchen, ist sehr wenig löslich; das entsprechende Bromid (abgeschrägte flache Prismen) kristallisiert mit 1 Mol H_2O, das Chlorid (rechtwinklige Platten) mit 3 Molen H_2O; sie sind stärker löslich als das Jodid. Außer diesen Salzen sind noch zahlreiche andere derselben Base beschrieben [1235]).

Nahe verwandt mit diesen Verbindungen ist ein ammoniakärmerer Komplex $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(NH_3)(OH)_2]^I$, der zuerst von Werner [531]) durch eine Reihe verwickelter Reaktionen aufgefunden wurde, der sich aber auch, wie Weinland und Büttner [1235]) später gezeigt haben, beim Erwärmen einer Lösung von $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(OH)](CH_3CO_2)_2$ mit Amoniumacetat bildet. Die Salze der Base $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(NH_3)(OH)_2]OH$ (= [Ko]OH) sind grün, metallglänzend und stark löslich; ihre Lösung ist im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden grün; sie zersetzt sich in der Wärme. Jodid $[Ko]J \cdot 2H_2O$, quadratische Blättchen [531, 1235]); Perchlorat $[Ko]ClO_4 \cdot 3H_2O$, quadratische Tafeln [1235]); Nitrat $[Ko]NO_3 \cdot H_2O$, Prismen [531, 1235]).

Einige rhodanhaltige Abkömmlinge von $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]^I$ sind von Werner [531]) und Weinland und Büttner [1235]) beschrieben.

5-Acetato-3-Chromisalze.

Wird das 6-Acetato-3-Chromi-2-acetat $[Cr_3(CH_3CO_2)_6(H_2O)(OH)](CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ unter bestimmten Bedingungen mehrfach mit Wasser eingedampft, so tritt nach den Untersuchungen von Weinland und Büttner [1235]) hydrolytische Spaltung des Komplexes ein unter Bildung einer violetten Lösung, aus der sich violette Rhomboeder der Zusammensetzung $Cr_6(CH_3CO_2)_{12}(OH)_6 \cdot 24H_2O$ (I) abscheiden. Unter veränderten Versuchsbedingungen erhält man violette Nadeln $Cr_6(CH_3CO_2)_{13}(OH)_5 \cdot 12H_2O$ (II); und wenn man diese Verbindung mit Essigsäure behandelt, so bildet sich $Cr_6(CH_3CO_2)_{16}(OH)_2$ mit $6H_2O$ (III) oder mit $12H_2O$ (IV). Wird dagegen (II) der Einwirkung von Eisessig ausgesetzt, so entsteht $Cr_6(CH_3CO_2)_{18} \cdot 10H_2O$ (V). Auch die 3 letzten Verbindungen sind violett gefärbt.

Läßt man auf die gesättigten Lösungen der Verbindungen I oder II Mineralsäuren in geringem Überschuß einwirken, so entstehen Salze der allgemeinen Form $Cr_6(CH_3CO_2)_{12}(OH)_5X$ ($X = Cl$, Br, $\frac{1}{2}SO_4$). Ein weiterer Ersatz der Essigsäurereste durch andere Anionen war nicht durchführbar.

Hiernach scheint es, als ob die Verbindung I eine Basis wäre, von der sich alle weiteren Salze ableiten. Ihre Lösung reagiert aber neutral, auch kann sie aus gewissen Säuren unverändert umkristallisiert werden, was wiederum gegen ihre Auffassung als Basis spricht.

Nun ergibt die kryoskopische Bestimmung des Molargewichtes von I in Wasser nur den halben Wert der oben angeführten Formel, und da andererseits das Leitvermögen ihrer Lösung nur sehr gering ist und daher auch

nur schwache Dissoziation vorhanden sein kann, so folgt, daß sowohl I als auch alle daraus herstellbaren Verbindungen nicht einen Komplex mit 6 Chromatomen — wie oben formuliert —, sondern einen solchen mit nur 3 Chromatomen enthalten, wonach dann die angeführten Formeln entsprechend umzugestalten sind:

aus I wird $Cr_3(CH_3CO_2)_6(OH)_3 \cdot 12\,H_2O$,
„ IV „ $Cr_3(CH_3CO_2)_8(OH) \cdot 6\,H_2O$,
„ V „ $Cr_3(CH_3CO_2)_9 \cdot 5\,H_2O$,
„ $Cr_6(CH_3CO_2)_{12}(OH)_5Cl \cdot 11\,H_2O$ wird
$[Cr_3(CH_3CO_2)_6(OH)_3 + Cr_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2Cl] \cdot 11\,H_2O$.

Die Frage, in welcher Weise die vorhandenen Säurereste auf das komplexe Kation und auf das Anion zu verteilen sind, kann mit Sicherheit nicht beantwortet werden. Da die Auffassung von I als Basis wenig wahrscheinlich ist und da andererseits bei ganz analog entstehenden violetten Propionato-Chromisalzen von Weinland und Höhn[1160]) der Nachweis geführt war, daß im Kation an 3 Chromatome nur 5 Propionatoreste gebunden sind, so nehmen Weinland und Büttner[1235]) an, daß auch hier nur 5 Essigsäurereste zum Komplex gehören, wonach dann — unter Berücksichtigung des fest gebundenen Wassers — die Verbindung I als

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(CH_3CO_2)_5\\H_2O\\(OH)_3\end{matrix}\right](CH_3CO_2) \cdot 11\,H_2O$$

zu formulieren wäre. Für die übrigen Verbindungen ergeben sich dann die Konstitutionsformeln leicht, sie werden allerdings vielfach etwas verwickelt.

Der Komplex $[Cr_3(CH_3CO_2)_5(H_2O)(OH)_3]$ tritt einsäurig oder zweisäurig auf. Seine Salze sind rein violett und gut kristallisiert; sie lösen sich langsam, aber reichlich in Wasser. Bei den neutralen Salzen reagiert auch die Lösung neutral; sie wird von Ammoniak erst bei längerem Stehen oder beim Kochen gefällt, ist auch gegen starke Säuren ziemlich beständig.

Da die 5-Acetato-3-Chromisalze ihre Entstehung einer hydrolytischen Spaltung des 6-Acetato-3-Chromikomplexes verdanken, so können sie durch längere Einwirkung von Essigsäure auch wieder in ihn zurückverwandelt werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die oben unter den normalen Acetaten beschriebenen violetten Verbindungen von Recoura und Reinitzer zu den 5-Acetato-3-Chromisalzen Beziehungen besitzen.

Die folgenden Salze des Komplexes sind bemerkenswert (es sei abgekürzt $[Cr_3(CH_3CO_2)_5H_2O(OH)_3]^I = [Ko]^I$; $[Cr_3(CH_3CO_2)_5H_2O(OH)_2]^{II} = [Ko]^{II}$):

Neutrales Acetat $[Ko]^I(CH_3CO_2) \cdot 11\,H_2O$ (Verbindung I von oben), Darstellung s. oben; besser aus Verbindung II durch heißes Wasser. Violette Rhomboeder; 1 g Salz löst sich in 21,5 g Wasser bei 17,5°; Molargewicht s. oben. Molares Leitvermögen (μ) bei 25°:

v =	125	250	1000	l/Mol.
μ_{25} =	3,07	4,82	9,15	rec. Ohm.

Das Salz wird durch Methylalkohol in das 5-Hydrat verwandelt.

Sesquiacetat $[(Ko)^I(CH_3CO_2) + (Ko)^{II}(CH_3CO_2)_2] \cdot 10\,H_2O$ (Verbindung II); Darstellung durch mehrfaches Eindampfen von 6-Acetato-3-Chromi-2-acetat und Zusatz von Ammoniumacetat. Flache violette Nadeln. Es kann durch Essigsäure übergeführt werden in

Saure Acetate: $[Ko]^{II}(CH_3CO_2)_2 \cdot (CH_3CO_2H) \cdot H_2O$ (Verbindung III),

flache Prismen; dasselbe Salz mit $4\,H_2O$ (Verbindung IV) bildet Würfelchen. $[Ko]^{II}(CH_3CO_2)_2(CH_3CO_2H)_2 \cdot 2\,H_2O$ (Verbindung V), 6seitige Tafeln, leicht löslich.

Chlorid-acetat $[(Ko)^{I}(CH_3CO_2) + (Ko)^{II}(CH_3CO_2)Cl] \cdot 9\,H_2O$, Nadeln.

Bromid-acetat $[(Ko)^{I}(CH_3CO_2) + (Ko)^{II}(CH_3CO_2)Br] \cdot 10\,H_2O$, Nadeln.

Sulfat-acetat $[(Ko)^{I}(CH_3CO_2) + (Ko)^{II}(CH_3CO_2)\,{}^1/_2SO_4] \cdot 14{,}5\,H_2O$, Nadeln.

Formiat-acetat $[Ko]^{II}(CH_3CO_2)(HCO_2) \cdot 8\,H_2O$, Nadeln, leicht löslich.

3-Acetato-3-Chromisalze.

Unter dem Einfluß säureabspaltender Mittel (mehrfaches Eindampfen mit Wasser, Einwirkung von Pyridin) verlieren die 6-Aceto- und die 5-Aceto-3-Chromikomplexe einen Teil ihrer Essigsäurereste, und es bildet sich ein neuer Komplex $[Cr_3(OH)_6(CH_3CO_2)_3]$, der sich durch Essigsäure unter gewissen Bedingungen wieder in die säurereicheren Komplexe zurückverwandeln läßt. Den ersten und wichtigsten Vertreter dieser Reihe, das Sesquiacetat, erhielt Gußmann [1196]) aus den Mutterlaugen des 6-Acetato-3-Pyridin-3-Chromiacetates; weitere Verbindungen sind von Weinland und Büttner [1235]) untersucht worden, die auch die oben angegebene Formel vorgeschlagen haben. Diese Formulierung stützt sich z. T. auf Molargewichtsbestimmungen, z. T. auf die Beziehungen zu den 5-Acetato- und 6-Acetato-3-Chromikomplexen.

Die Basis $[Cr_3(CH_3CO_2)_3(OH)_6]$ selbst ist bisher noch nicht dargestellt worden; sie erscheint in Salzen ein- bis 4-säurig, doch konnten nur Acetate dieses Komplexes, aber keine Salze von Mineralsäuren erhalten werden.

Diese Acetate, denen recht verwickelte Formeln zukommen, sind z. T. rotviolett, z. T. olivfarben; sie sind in kaltem Wasser nur wenig löslich; ihre Lösungen zeigen nicht die Cr···-Reaktionen.

(CH_3CO_2) sei mit (Ac) bezeichnet.

Sesquiacetat $[Cr_3(Ac)_3(OH)_5]Ac + [Cr_3(Ac)_3(OH)_4](Ac)_2 \cdot 28\,H_2O$ konnte auf sehr verschiedenen Wegen [1196, 1235]) erhalten werden. Rotviolette, tetragonale Bipyramiden; in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser stark löslich; auch in Methylalkohol, Pyridin, Acetophenon löslich. Aus ammoniumacetathaltigen Lösungen kann das Salz auch in quadratischen Blättchen kristallisieren. Aus der methylalkoholischen Lösung des 28-Hydrates läßt sich dieselbe Verbindung mit $18\,H_2O$ in flachen, schwarzvioletten Prismen oder mit $12\,H_2O$ in graugrünlich-violetten Tafeln abscheiden; durch heißes Wasser werden diese beiden Hydrate wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt.

Triacetat $[Cr_3(Ac)_3(OH)_3](Ac)_3 \cdot 7\,H_2O$, aus der Methylalkohollösung des Sesquiacetats durch Eisessig, sechsseitige violette Tafeln [1235]).

Ähnlich dargestellt wird

$$[Cr_3(Ac)_3(OH)_2]Ac_4 + [Cr_3(Ac)_3(OH)_3]Ac_3 \cdot 10\,H_2O,$$

olivgrüne Oktaeder, die sich an der Luft violett färben [1235]).

Hexaacetat $Cr_3(Ac)_9 \cdot 2\,H_2O = [Cr_3(Ac)_3(OH)_2]Ac_4(CH_3COOH)_2$, aus dem Sesquiacetat und Eisessig; olivgrüne Oktaeder, in heißem Wasser und Methylalkohol löslich [1235]).

Alle sauren Acetate gehen durch heißes Wasser wieder in Sesquiacetat über.

Isomerien der Acetate der komplexen Acetato-Chromisalze.

Unter den Acetaten der verschiedenen soeben beschriebenen Komplexe treten — wenn man von dem Wassergehalt der Salze absieht — einige Isomeriefälle auf, die durch die verschiedene Verteilung der Acetatreste auf Kation und Anion bedingt sind. In der folgenden Tabelle sind einige dieser Fälle zusammengestellt. $Ac = (CH_3CO_2)$.

Verhältnis Cr : Ac	6-Ac-3-Chromiacetate	5-Ac-3-Chromiacetate	3-Ac-3-Chromiacetate
3 : 9*)	$\left[Cr_3\overset{Ac_6}{(H_2O)_2}\right]Ac_3 \cdot H_2O$	$\left[Cr_3\overset{Ac_5}{(OH)_2(H_2O)}\right]\overset{Ac_2}{(AcH)_2} \cdot 2H_2O$	$\left[Cr_3\overset{Ac_3}{(OH)_2}\right]\overset{Ac_4}{(AcH)_2}$
3 : 8	$\left[Cr_3\overset{Ac_6}{(OH)(H_2O)}\right]Ac_2 \cdot 3H_2O$	$\left[Cr_3\overset{Ac_5}{(OH)_2(H_2O)}\right]\overset{Ac_2}{(AcH)} \cdot H_2O$	
3 : 6		$\left[Cr_3\overset{Ac_5}{(OH)_3(H_2O)}\right]Ac \cdot 11H_2O$	$\left[Cr_3\overset{Ac_3}{(OH)_3}\right]Ac_3 \cdot 7H_2O$

*) Polymere des normalen Acetats $[Cr(H_2O)_6]Ac_3$.

Weitere Fälle findet man bei Weinland und Büttner [1235]).

Chromioxalat und seine Komplexsalze.

Chromioxalate und ihre Mischsalze zeichnen sich alle durch einen hohen Grad von Komplexität aus, so daß hier zum Teil wesentlich andere Erscheinungen auftreten als beim Chlorid und Sulfat. Neben zwei einfachen Oxalaten existieren zahlreiche Reihen von Mischsalzen, die sich von verschiedenen Chromioxalatoxalsäuren ableiten und in einer großen Anzahl von Vertretern dargestellt sind. Manche dieser Verbindungen sind bereits seit langer Zeit bekannt und vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Die komplexen Chromioxalate sind in vielen Stücken völlige Analoga zu den Aluminium- und Ferrioxalaten, wie besonders die umfangreichen vergleichenden Untersuchungen von Rosenheim [319]) gezeigt haben.

Chromioxalat. Lange Zeit kannte man nur ein nicht kristallisierendes neutrales Chromioxalat, und erst in neuerer Zeit konnte auch ein kristallisiertes Produkt hergestellt werden, das aber mit jenem nicht identisch ist, sondern — abgesehen vom Wassergehalt — als dessen Isomeres betrachtet werden muß.

Amorphes Chromioxalat $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$. Durch Absättigen einer siedenden Oxalsäurelösung mit frischgefälltem $Cr(OH)_3$ (Rosenheim [319])) oder durch Zusatz von CrO_3 zu einer siedenden Lösung von überschüssiger Oxalsäure (Lapraik [284])) erhält man eine tief blaurote Lösung von stark saurer Reaktion, die beim Eindampfen bei niedriger Temperatur — nachdem etwa vorhandene überschüssige Oxalsäure auskristallisiert ist — einen sirupösen Rückstand hinterläßt, der amorph erstarrt und in lufttrockenem Zustande

die Zusammensetzung $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ zeigt*). Es ist rot gefärbt, sehr hygroskopisch und in Alkohol und Äther völlig löslich. Bei 120° geht alles Wasser fort, dabei wird das Salz grün, verliert seine Löslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol, doch löst es sich nach einigem Stehen unter Wasser wieder auf; in heißem Wasser ist es sofort löslich. In der wässerigen Lösung ist weder Cr··· durch Na_2CO_3 oder NH_4OH (welche die Lösung grün färben) noch Oxalat-Ion durch $CaCl_2$ oder $AgNO_3$ nachweisbar[284]). Mit den Erdalkalichloriden erhält man $M^{II}_3[Cr(C_2O_4)_3]_2$ (vgl. weiter unten). Erst durch anhaltendes Kochen mit Alkalihydroxyd oder -carbonat wird Chromihydroxyd gefällt[319]). Das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösung beschreibt Lapraik[284]). Bei Überführungsversuchen trat Zersetzung der Lösung ein[319]). Für das elektrische Äquivalent-Leitvermögen wurden bei 18° folgende Zahlen gefunden (Rosenheim[319]):

$v =$	250	500	1000	2000 l/g-Äqu.
$\lambda_{18°} =$	81,4	82,2	85,25	88,9 rec. Ohm.

Über die Natur des amorphen Oxalates lassen sich begründete Vermutungen nicht aussprechen; keinesfalls ist es ein Analogon der normal dissoziierenden violetten Chromisalze.

In der Färbereitechnik spielt dieser Stoff als Beizmittel eine Rolle[451, 471]).

Kristallisiertes Chromioxalat $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 25H_2O$ erhielt Wyrouboff[423, 428]) bei Zusatz von 3 Molen $K_2C_2O_4$ in konzentrierter Lösung zu einer 10- bis 15proz. ganz frischen, möglichst kalten Lösung von 1 Mol Chrominitrat, -sulfat oder -chlorid**) nach kurzem Stehen in violetten Kristallen, die dem monoklinen System angehören (Achsenverhältnis 1,3772:1:1,4844, Neigungswinkel $\gamma = 110° 17'$). Aus konzentrierteren Lösungen erhält man das Salz $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 12H_2O$ ($16H_2O$ nach Rosenheim[421])) in silbergrauen Blättchen, die auch aus dem 25-Hydrat beim Liegen an der Luft oder über H_2SO_4 sowie durch Behandeln mit absolutem Alkohol entstehen. Beide Hydrate sind an und für sich wasserunlöslich, doch liefern sie beim Kochen mit Wasser, besonders in Gegenwart von Alkalioxalaten, schnell, in der Kälte langsam, grüne Lösungen, aus denen sie nicht regenerierbar sind; vielmehr entsteht das amorphe Oxalat. In geschlossenen Gefäßen verwandeln sich diese Hydrate von selbst gleichfalls nach einiger Zeit in violette sirupöse Lösungen, ein Beweis ihrer Instabilität[423]).

Beim Erhitzen auf 110° bleiben noch 4 Mole (6 nach Rosenheim[421])) Wasser zurück, bei 180° noch 1 Mol; doch findet bereits bei 110° eine tiefgreifende Änderung statt, indem der Stoff grün und wasserlöslich geworden ist; es hat sich das amorphe Oxalat gebildet (Wyrouboff[423])). Die Tatsache, daß das kristallisierte Oxalat sich nur aus frischen — also nicht modifizierten — violetten Chromisalzlösungen in der Kälte bildet, spricht dafür, daß es das normale violette Salz von $[Cr(H_2O)_6]$··· ist, dessen Eigenschaften in Lösung allerdings wegen seiner Unlöslichkeit nicht zu untersuchen sind. Sein außerordentlich leichter Übergang in das komplexe, amorphe Isomere beweist die erhebliche Tendenz zur Komplexbildung zwischen dreiwertigem Chrom und Oxalsäure.

---

*) Nach Trocknen bei 100° fand E. A. Werner noch 4,5 Mole H_2O[470]).

**) Am zweckmäßigsten ist wohl $Cr(NO_3)_3$, welches sich am wenigsten „modifiziert".

Komplexsalze des Chromioxalates. Oxalato-Chromiate.

Chromioxalat vereinigt sich mit vielen Metalloxalaten zu Verbindungen von ausgesprochen komplexem Charakter, die man — wie bereits Malaguti[45]) 1843 erkannte — als Salze von verschiedenen, im freien Zustande bisher nicht dargestellten Chromioxalat-Oxalsäuren oder Oxalato-Chromisäuren auffassen muß.

Die Metall-Chromioxalate gehören zum Teil der großen Gruppe von Verbindungen an, die die Sesquioxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Co_2O_3) mit der Oxalsäure bilden. Durch eine umfassende Untersuchung Rosenheims[319]) ist die weitgehende Analogie der Aluminium-, Chrom- und Eisen-Metalloxalate in chemischer Beziehung nachgewiesen worden, während Wyrouboff[399]) durch kristallographische Messungen die Isomorphie der analogen Verbindungstypen der Sesquioxyde sichergestellt hat. Diese komplexen Sesquioxalate sind ein schönes Beispiel für die Tatsache, daß auch Elemente aus ganz verschiedenen Gruppen des periodischen Systems in ihren Verbindungen überraschende Analogien zeigen können, wenn nur der Verbindungstypus derselbe ist.

Bis vor wenigen Jahren unterschied man bei den komplexen Chromioxalaten 3 Haupttypen:

Blaue Metall-Chromioxalate: $Cr_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 3R_2O = Cr(C_2O_4R)_3$

Grüne Metall-Chromioxalate: $Cr_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot 2R_2O = Cr(OH)(C_2O_4R)_2$

Rote Metall-Chromioxalate: $Cr_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot R_2O = Cr(C_2O_4)(C_2O_4R)$.

Ihre Konstitution ist von Rosenheim[319]) auf Grund der älteren Strukturlehre gedeutet worden.

Im Anschluß an eine wichtige Beobachtung von Rosenheim und Cohn[421]) über den Konstitutionswassergehalt der roten Chromioxalate hat Alfred Werner[1325]) dann in einer weitausschauenden und erfolgreichen Untersuchung unsere Kenntnisse von diesen Verbindungen erheblich erweitert; es gelang ihm, eine Anzahl neuer Verbindungstypen und interessanter Isomeriefälle aufzufinden; überdies hat er die genetischen Beziehungen fast aller Verbindungen klarlegen und ihre Konstitution ziemlich eindeutig ermitteln können.

Nach Werner kennt man heute folgende Verbindungsklassen komplexer Chromioxalate:

3-Oxalato-Chromiate, blaue Chromioxalate $[Cr(C_2O_4)_3]R_3$:

2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]R$ (2 isomere Reihen);

2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]R_2$ (2 isomere Reihen);

2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiate $[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3$ (2 isomere Reihen);

4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate $[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]R_4$.

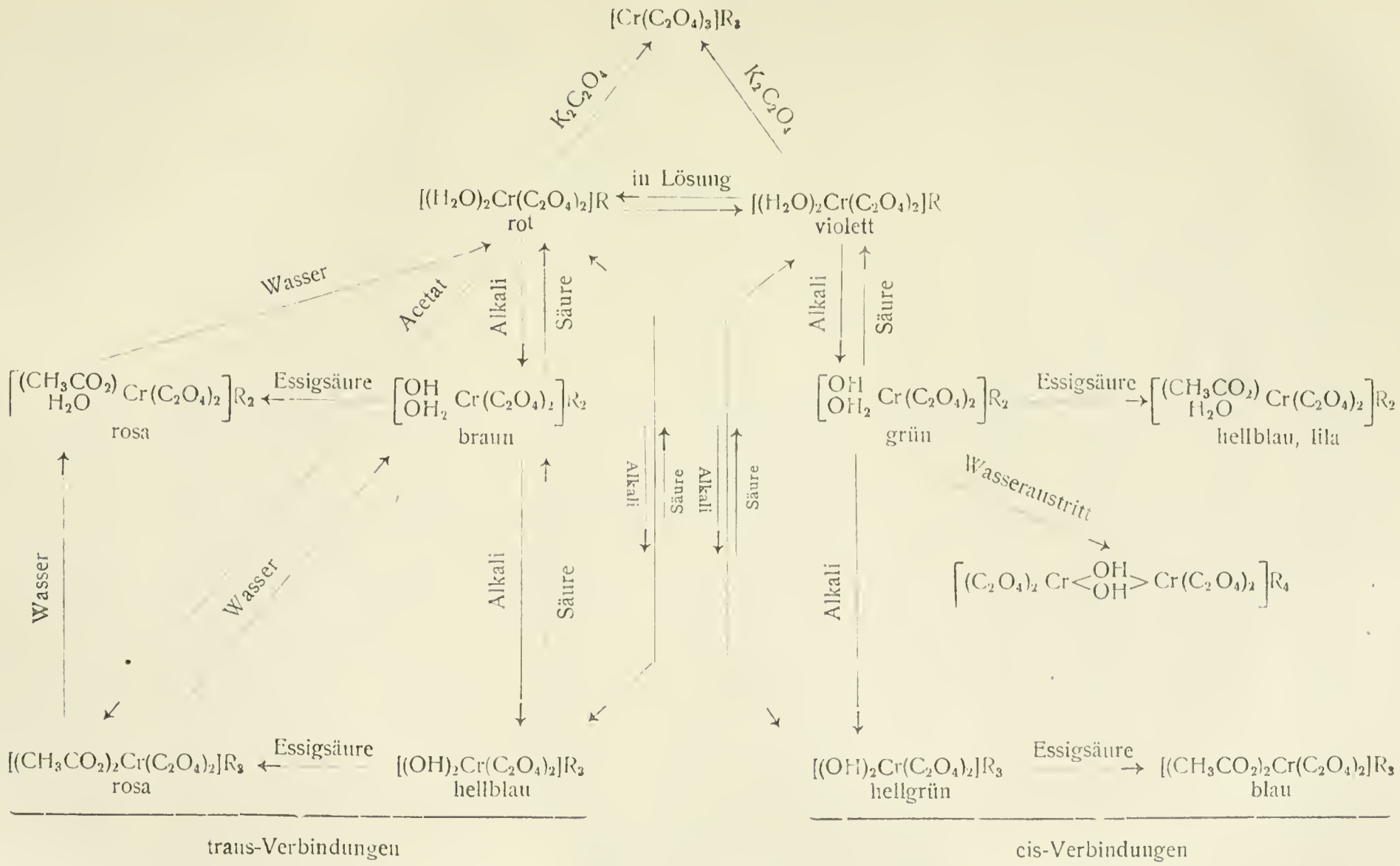
Dazu kommen noch:

2-Oxalato-1-Acetato-1-Aquo-Chromiate $[(CH_3CO_2)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]R_2$ (2 isomere Reihen);

2-Oxalato-2-Acetato-Chromiate $[(CH_3CO_2)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3$ (2 isomere Reihen);

Oxalato-Glykokoll-Chromiate.

Die Wechselbeziehungen dieser Verbindungsreihen werden durch die folgende Übersicht dargestellt, in der die Pfeile die Richtung der Reaktion bezeichnen, während neben den Pfeilen der Stoff angeführt ist, der die Umwandlung bewirkt.


[Cr(C2O4)3]R3
K2C2O4
K2C2O4
in Lösung
[(H2O)2Cr(C2O4)2]R
rot
[(H2O)2Cr(C2O4)2]R
violett
Wasser
Acetat
Alkali
Säure
Alkali
Säure
[(CH3CO2) H2O Cr(C2O4)2]R2
rosa
Essigsäure
[OH OH2 Cr(C2O4)2]R2
braun
[OH OH2 Cr(C2O4)2]R2
grün
Essigsäure
[(CH3CO2) H2O Cr(C2O4)2]R2
hellblau, lila
Wasser
Wasser
Alkali
Säure
Alkali
Säure
Alkali
Säure
Wasseraustritt
[(C2O4)2 Cr<OH OH>Cr(C2O4)2]R4
Alkali
[(CH3CO2)2Cr(C2O4)2]R3
rosa
Essigsäure
[(OH)2Cr(C2O4)2]R3
hellblau
[(OH)2Cr(C2O4)2]R3
hellgrün
Essigsäure
[(CH3CO2)2Cr(C2O4)2]R3
blau
trans-Verbindungen
cis-Verbindungen

Es ist hierbei zu bemerken, daß die angedeuteten genetischen Beziehungen nicht rein formaler Natur, sondern meistens auch zu verwirklichen sind. In vielen Fällen sind die Umwandlungen zwischen den verschiedenen Chromioxalaten umkehrbar und die „Massenwirkung" läßt sich bei ihnen häufig deutlich verfolgen.

Die den Oxalato-Chromiaten zugrunde liegenden freien Säuren konnten bisher in keinem Falle in fester Form dargestellt werden; dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß sie in Lösung zum Teil wenigstens vorhanden sind. So konnte E. A. Werner[232]) zeigen, daß die aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure hergestellte Lösung der Chromioxalsäure $[Cr(C_2O_4)_3]H_3$ weder $Cr^{\cdots}$- noch C_2O_4''-Ionen enthält, und ebenso wiesen Jorissen und Reicher[451]) nach, daß auf 1 Atom Cr höchstens 3 Mole Oxalsäure komplex gebunden werden können.

Auf die Existenz verschiedener freier Oxalato-Chromisäuren in Lösung deuten einige Versuche von Lapraik[284]) hin; er fand, daß das Absorptionsspektrum des Chromioxalats zuerst bei Zusatz von wenig Oxalsäure und schwachem Erwärmen in das der „roten" Oxalato-Chromiate übergeht, sodann bei weiterem Oxalsäurezusatz und Erhitzen sich aber in das der „blauen" 3-Oxalato-Chromiate verwandelt.

3-Oxalato-Chromiate, blaue Chromioxalate $[Cr(C_2O_4)_3]R^I_3 \cdot xH_2O$.

Durch Einwirkung von Oxalsäure und KHC_2O_4 auf $K_2Cr_2O_7$ erhielten Turner[18]) und Gregory[27a]) im Jahre 1837 ein blaues „Doppelsalz von oxalsaurem Chromoxyd mit oxalsaurem Kali", das wegen seiner eigentümlichen Reaktionen zuerst von Malaguti[45]) als „Komplex" betrachtet wurde. Rammelsberg[94]) stellte die dem Kalisalz analogen Natrium- und Ammoniumverbindungen dar und Rees Reece[63]), Clarke und Kebler[206]) und Clarke[207]) beschäftigten sich mit den bei Umsetzungen entstehenden Alkali-Erdalkalichromioxalaten.

In neuerer Zeit sind die blauen Chromioxalate in chemischer Beziehung von E. A. Werner[232, 470]) und Rosenheim[319, 348, 421]) untersucht worden; ihre kristallographischen Eigenschaften hat Wyrouboff[399]) festgestellt, und ihr optisches Verhalten beschrieben Haidinger[82]), Hartley[168]), Lapraik[284]) und Magnanini[289]).

Die Konstitution der blauen Chromioxalate ist nach Werners Koordinationslehre $[Cr(C_2O_4)_3]R^I_3$, wobei jeder Oxalsäurerest 2 Koordinationsstellen der „inneren Sphäre" einnimmt. Der Beweis hierfür ist von Werner[1239]) dadurch erbracht worden, daß die nach der Theorie für derartige Verbindungen geforderte Spaltbarkeit in Spiegelbildisomere sich tatsächlich als durchführbar erwies (siehe S. 193).

Alkalisalze.

Zur Darstellung der blauen Alkalichromioxalate sind folgende Wege eingeschlagen worden:

1. Einwirkung von Alkalibichromat auf ein Gemisch von Alkalioxalat und Oxalsäure in heiß gesättigter Lösung*) (Gregory, Croft[37])).

2. Absättigung siedender Bioxalatlösungen mit frischem $Cr(OH)_3$ (Rosenheim[319])).

*) $K_2Cr_2O_7$ und Oxalsäure wirken auch in trocknem Zustande aufeinander ein[242]). Über speziellen Verlauf der Reaktion und die gebildeten Produkte vgl. [242 u. 232]).

3. Zusatz von 3 Molen Alkalioxalat zu einer Lösung von 1 Mol $Cr(C_2O_4)_3$ (Rosenheim[319]).

Aus den Lösungen scheiden sich die Salze nach hinreichender Konzentration gut kristallisiert ab. Nach Methode 2 wird zuerst wieder etwas $Cr(OH)_3$ abgesetzt (vgl. unten).

Die Alkalichromioxalate $Cr(C_2O_4R^I)_3 \cdot xH_2O$ erscheinen meist blau oder violett, sind jedoch fast durchweg pleochroitisch und zwar in der Richtung der ersten Achse tief kornblumenblau, nach der zweiten Achse blaugrünlich, nach der dritten Achse rot (Wyrouboff[399]). Sie sind alle leicht in Wasser löslich; die Lösungen, deren Farbe im durchgehenden Licht — je nach der angewandten Beleuchtungsart — grün (Tageslicht, Hg-bogen) oder purpurrot (Gaslicht, Glühlampe) erscheint (Hamburger[307]), zeigen alle dasselbe Absorptionsspektrum, das auch fast identisch ist mit dem Spektrum des blauen von den festen Kristallen durchgelassenen Lichtes.

Die Absorptionsspektra der kristallisierten Salze zeigen kontinuierliche Absorption bei 800, schwaches Band bei 717, scharfes Band bei 710—704, feine Linien bei 683 und 663; breite Absorption von 660—518, kontinuierliche Absorption bei 434. In den Lösungen erscheinen alle Bänder gegenüber dem festen Salz etwas nach dem blauen Ende verschoben*) (Lapraik[284]).

Die Extinktionskoeffizienten der Lösungen sind von Magnanini[289] mit dem Hüfnerschen Spektralphotometer bestimmt worden:

Formel des Salzes	1 Mol	Extinktionskoeffizient im Spektralgebiet $\lambda =$.			
		678—669	670—660	662—652	654—644
$Cr(C_2O_4K)_3 \cdot 3H_2O$	2	4,83	5,79	7,23	8,57
$Cr(C_2O_4NH_4)_3 \cdot 3H_2O$	2	4,74	5,71	7,13	8,49
$Cr(C_2O_4Na)_3 \cdot 4,5H_2O$	2*)	4,66	5,64	7,04	8,34
	20	0,464	0,566	0,701	0,831
	40	0,251	0,286	—	—

*) Zusatz von $NaNO_3$ (2 Mole) ändert die Koeffizienten nicht.

Demnach ist die Lichtabsorption bei den verschiedenen Salzen in gleicher Konzentration identisch und proportional der Konzentration.

Die vorliegenden Messungen des elektrischen Leitvermögens sind in der folgenden Tabelle (S. 191) zusammengestellt.

Für die Überführungszahl des Chromioxalations $[Cr(C_2O_4)_3]'''$ fand Kistiakowski[271]) aus Versuchen an 0,005 n-Silber-Chromioxalatlösungen $n = 0{,}58$**), während Rosenheim[319]) aus 0,2-n-Lösung den (zu niedrigen Wert) $n = 0{,}33$ ableitete.

Die Lösungen der blauen Alkalichromoxalate zeigen weder die Reaktionen von $Cr^{\cdots}$ noch von C_2O_4'', sie enthalten demnach das komplexe Ion $[Cr(C_2O_4)_3]'''$, das der (im freien Zustande unbekannten) Säure $[Cr(C_2O_4)_3]H_3$ entspricht. Gestützt wird diese Annahme noch dadurch, daß die Differenz $A_{1024} - A_{32}$ bei den 3 Alkalisalzen etwa den Wert 33 hat, was der Normalzahl 30 für dreibasische Säuren naheliegt.

*) Weitere ausführliche Angaben über das Absorptionsspektrum siehe bei du Bois und Elias[559, 1192]); besonders ist dort der Temperatureinfluß berücksichtigt.

**) Hieraus $A_\infty = 128$.

Elektrisches Leitvermögen der blauen Alkalichromioxalate.

v = Anzahl Liter, in denen 1 Äquivalent ($^1/_3$ $Cr(C_2O_4R^I)_3$) gelöst ist.
Λ_t = Äquivalentleitvermögen in rec. Ohm bei t°.

Kaliumchromioxalat $Cr(C_2O_4K)_3 \cdot 3H_2O$.

v =	135	270	510	1234	2468	6868	13736	Kistiakowski[271])
Λ_{18} =	104,5	109,4	114	117	119,7	121,5	122	
Λ_{25} =	—	127,8	132,5	136,5	138,9	—	—	

v =	250	500	1000	2000	Rosenheim[319, 346])
Λ_{18} =	107,9	111,7	118,8	122	

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ_{25} =	94,4	99,8	107,4	114,5	122	127,7

Ammoniumchromioxalat $Cr(C_2O_4NH_4)_3 \cdot 3H_2O$.

v =	32	64	128	256	512	1024	Rosenheim[319, 346])
Λ_{25} =	93,2	101,3	112,5	115,9	123,0	129,0	

v =	0,67	13,33	26,67	53,33	213,3	426,7	853,3	1706,7	Magnanini[289])
Λ_{25} =	56,7	87,7	98,7	106	117,7	120,7	123	123,7	

Natriumchromioxalat $Cr(C_2O_4Na)_3 \cdot 4.5H_2O$.

v =	32	64	128	256	512	1024	Rosenheim[319, 346])
Λ_{25} =	73,2	80,5	88,5	93,1	99,1	105,6	

v =	0,667	6,67	13,33	26,67	53,33	333,3	1667	3333	Magnanini[289])
Λ_{25} =	38,3	67,6	75,3	82,7	89,0	110,7	112	112,3	

Silberchromioxalat $Cr(C_2O_4Ag)_3$.

v =	1052	2536	5072	Kistiakowski[271])
Λ_{18} =	112,4	115,1	115,9	

Anmerkung. Bei Magnaninis Messungen ist die Einheit (Ohm oder S. E.) nicht mit Sicherheit festzustellen.

Über die einzelnen Alkalichromioxalate, die von zahlreichen Autoren behandelt worden sind, sei hier noch folgendes angeführt:

Lithiumchromioxalat $Cr(C_2O_4Li)_3$ kristallisiert unterhalb 15° mit 8,5 H_2O rhombisch oder monoklin (Achsenverhältnis a : b : c = 0,5840 : 1 : 1, 5523), oberhalb 15° mit 5,5 H_2O triklin (a : b : c = 1,0202 : 1 : 0,8099, Neigungswinkel $\alpha = 95^0 4'$, $\beta = 81^0 22'$ $\gamma = 109^0 50'$) isomorph mit der Al-verbindung. Sehr wasserlöslich (Wyrouboff[399])).

Natriumchromioxalat $Cr(C_2O_4Na)_3 \cdot 4{,}5\,H_2O$[94, 95, 399]) kristallisiert dimorph: regulär und monoklin mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 1,3866 : 1 : 1,2012, Neigungswinkel $\gamma = 100^0 24'$, isomorph mit den Al- und Fe-verbindungen.

Kaliumchromioxalat $Cr(C_2O_4K)_3 \cdot 3H_2O$[94, 95, 399]) a : b : c = 1,006 : 1 : 0,399, $\gamma = 93^0 59'$.

Rubidiumchromioxalat $Cr(C_2O_4Rb)_3 \cdot 3H_2O$[399]) a : b : c = 1,0221 : 1 : 0,3963, $\gamma = 92^0 25'$.

Ammoniumchromioxalat $Cr(C_2O_4NH_4)_3 \cdot 3H_2O$[94, 232, 399]) a : b : c = 0,9833 : 1 : 0,387, $\gamma = 95^0 18'$.

Diese 3 Salze kristallisieren monoklin, sind miteinander völlig isomorph und ebenso isomorph mit den entsprechenden Aluminium- und Ferrioxalaten.

Sie zeigen starken Pleochroismus (Heidinger[82]). (Ausführliche kristallographische und optische Messungen von Wyrouboff[423]).

Doppelsalze der Alkalichromioxalate. Die aus gemischten Lösungen des K- und NH_4-salzes auskristallisierenden Substanzen wurden früher mehrfach als echte Doppelsalze betrachtet. Rosenheim[319]) und Wyrouboff[399]) faßten sie als isomorphe Mischungen auf, und dies wird sichergestellt durch Camerons[482]) Nachweis, daß das spezifische Volumen der Mischkristalle eine lineare Funktion des Ammoniumgehaltes ist.

Dagegen sind echte Doppelsalze der K-, NH_4- und Rb-Chromioxalate mit dem Na-Salz bekannt: $KNa_2Cr(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$[232, 233]) oder $K_5Na_{19}Cr_8(C_2O_4)_{24} \cdot 32H_2O$, pseudokubisch kristallisiert, violett-schwarz, nicht pleochroitisch (Wyrouboff[399])), $Rb_3Na_3Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 7H_2O$, monoklin ($a:b:c = 1{,}4008:1:1{,}1594$, $\gamma = 100^0 40'$), $(NH_4)_3Na_3Cr_2(C_2O_4)_6 \cdot 7H_2O$[399]), monoklin ($a:b:c = 1{,}2006:1:0{,}8493$, $\gamma = 90^0 20'$).

Das Lithiumchromioxalat ist — wie auch sonst vielfach die Lithiumsalze — zur Bildung von Doppelsalzen nicht befähigt[399]).

Erdalkali- und Schwermetalichromioxalate der blauen Reihe kann man durch doppelte Umsetzung der Alkalichromioxalate*) mit löslichen Erdalkali- oder Schwermetallsalzen erhalten; sie scheiden sich in gut kristallisierter Form bei hinreichender Konzentration der Lösung aus, da sie weniger löslich sind als die entsprechenden Alkalisalze. Allerdings läßt sich dabei meist eine geringe Abscheidung schwerlöslicher einfacher Metalloxalate, besonders bei höherer Temperatur, kaum vermeiden, ein Beweis für die Anwesenheit geringer Mengen C_2O_4''-ionen in der Lösung.

Sehr ausgesprochen ist die Neigung zur Bildung von Erdalkali-Alkali-Doppelchromioxalaten, die vielfach bei der Umsetzung an Stelle der einfachen Salze auftreten. Maßgebend für die Bildung dieser oder jener Produkte werden die relativen Konzentrationen von Erdalkali: Alkali sein. Die Färbung der Erdalkali- und Schwermetallchromioxalate ist recht wechselnd: blau, grauviolett oder grünlich. Dagegen zeigen die Lösungen — soweit sie untersucht sind — dasselbe Absorptionsspektrum wie die Alkalisalze (Lapraik[284])).

Beim Kochen mit Wasser erleiden die meisten dieser Verbindungen totale Zersetzung; dies ist darauf zurückzuführen, daß die durch partielle Spaltung des Chromioxalatkomplexes entstehenden C_2O_4''-ionen in Gegenwart solcher Metallionen, die wenig lösliche Oxalate bilden, aus der Lösung herausgeschafft werden, so daß dauernde Störung des Gleichgewichtes

$$2\,Cr(C_2O_4)_3''' \rightleftarrows Cr_2(C_2O_4)_3 + 3(C_2O_4)''$$

eintritt, bis der linksstehende Komplex verschwunden ist. Dies kann nicht eintreten, wenn die C_2O_4''-ionen in Lösung bleiben, wie bei den Alkalioxalaten.

Im einzelnen sei von den Metallchromioxalaten noch folgendes angeführt:

Calciumchromioxalat $Ca_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot 36H_2O$[63]).

Strontiumchromioxalat $Sr_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot aq$ enthält $18H_2O$[63]) oder 12 oder $10H_2O$[206]); letzteres Hydrat hat die Dichte $d_{8,8^0} = 2{,}148$.

Bariumchromioxalat $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot aq$. Rees Reece[63]) beschrieb zwei dunkelviolette Hydrate mit 12 und 18 Molen H_2O; andere Autoren fanden

*) Nicht nur die „blauen", sondern auch die „roten" Alkalichromioxalate liefern mit Erdalkalichloriden Salze vom Typus $Cr_2(C_2O_4)_6R^{II}_3$.

6, 8 oder $14\,H_2O$[256, 207, 232, 346]). Blaugrüne, wenig lösliche Nadeln. Das wasserfreie Salz hat die Dichte $d_{6,8^\circ} = 2{,}570$, das 6-Hydrat $d_{23,9^\circ} = 2{,}454$, das 8-Hydrat $d_{27,0^\circ} = 2{,}372$ (Clarke[207])). Die verschiedenen Farbangaben scheinen mit dem Pleochroismus zusammenzuhängen. Für das molare Leitvermögen μ fand Dhar[1284]) die folgenden Werte bei 30°:

$v =$ 2745	3843	4941	9882	14823	44469 l/Mol
$\mu =$ 669,5	735,0	760,1	813,5	823,5	889,4 rec. Ohm

Bleichromioxalat $Pb_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 \cdot 15H_2O$, blaugrün[44, 45]).

Silberchromioxalat $Ag_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot aq$, blaue prismatische Kristalle[284]) mit 9,5 oder $6\,H_2O$[45, 271]).

Doppelsalze: $KCa[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$[178, 232]), grünliche Nadeln mit ausgeprägtem Pleochroismus, der von Hartley[168]) genau untersucht ist.

$KCa[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, blauschwarz, prismatisch[232]).

$KSr[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$[207]) oder $4\,H_2O$[346]), blaue Nadeln von der Dichte $d_{12,8^\circ} = 2{,}155$.

$NH_4Sr[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O$[346]), blaugrün.

$KBa[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ oder $2{,}5\,H_2O$[207]), blaugrün nach Rosenheim[346]), graulila mit starkem Dichroismus nach Werner[1239]).

$NH_4Cd[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 10H_2O$, tiefblaue Prismen[346]).

Die Spiegelbild-Isomerie der blauen Chromioxalate.

Die soeben beschriebenen blauen Chromioxalate haben das Interesse der Chemiker wieder stark auf sich gezogen, seitdem es A. Werner[1239]) ge-

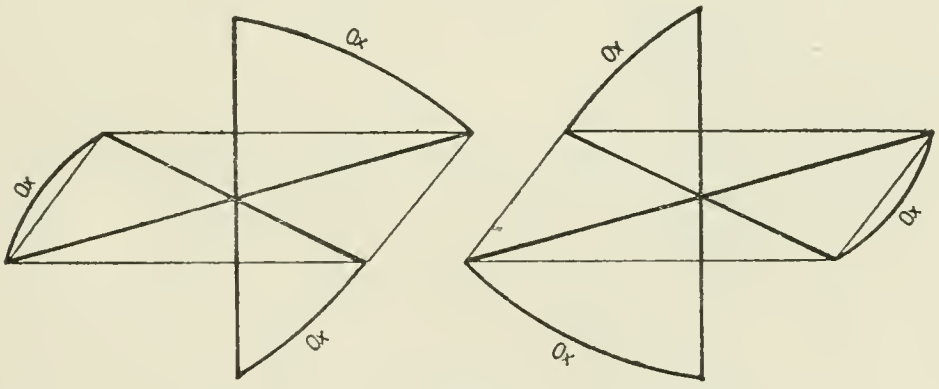


Fig. 9.

lungen ist, den Nachweis zu führen, daß sie als racemische Verbindungen zu betrachten seien und sich in ihre optisch aktiven Komponenten zerlegen lassen. Es liegt hier der erste bekannte Fall der Spiegelbildisomerie bei einem anorganischen anionischen Radikal vor, und gleichzeitig wurde an diesem Beispiel bewiesen, daß das bereits früher mehrfach beobachtete Auftreten optischer Aktivität bei den Amminen von Cr, Co, Fe und Rh nicht etwa durch die Anwesenheit einer Stickstoffverbindung bedingt ist.

Aus den von Werner entwickelten Anschauungen über die räumliche Anordnung der Atome in anorganischen Verbindungen, die bei den Amminen näher besprochen werden sollen, ergibt sich, daß bei solchen Verbindungen, in denen die 6 Koordinationsstellen des Zentralatoms von 3 gleichen zweiwertigen Resten besetzt sind, zwei asymmetrische Konfigurationen auftreten müssen, die Spiegelbildisomerie zeigen. Die Fig. 9 läßt die asymmetrische

Anordnung der um das Zentralatom gelagerten Säurereste erkennen. Da nun asymmetrischer Bau einer Verbindung ihre optische Aktivität verlangt, so müssen alle jene Stoffe, in denen die soeben angegebenen Bedingungen vorhanden sind, sich in zwei optisch aktive Komponenten spalten lassen, und da in der Tat in den blauen Chromioxalaten die 6 Koordinationsstellen des Chroms durch 3 zweiwertige Oxalatreste besetzt werden, so waren hier die Voraussetzungen für die Spaltbarkeit in die optischen Antipoden gegeben.

Die Zerlegung einer racemischen Säure (d-l-S) durch eine optisch aktive Basis (B) verläuft gewöhnlich so, daß von den beiden gelösten Salzen B(dS) und B(lS) das weniger lösliche zuerst auskristallisiert, während das andere aus der Lauge gewonnen werden kann. Bei den Versuchen zur Spaltung der blauen Chromioxalsäure mit Strychnin zeigten sich dagegen ganz andersartige Erscheinungen. Es wurde zuerst aus dem Barium-Kalium-Chromioxalat durch Schwefelsäure eine Lösung von Kalium-2-Hydro-Chromioxalat gewonnen und aus dieser durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Strychnin — welches in Wasser nur sehr wenig löslich ist — ein grauviolettes Kalium-2-Strychnin-Chromioxalat $[Cr(C_2O_4)_3]K(H \cdot C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot 4H_2O$, dessen Lösung stark rechtsdrehend ist und ausgesprochene Rotationsdispersion zeigt. Das spezifische Drehungsvermögen — für die G-Linie — betrug $[\alpha]_G = + 430^0$. Die Aktivität der Lösung verliert sich aber bereits in der Kälte durch Autoracemisierung in etwa $1^1/_4$ Stunden vollständig, noch viel schneller in der Hitze; in Acetonlösung dagegen verläuft die Racemisierung wesentlich langsamer. Dieses Salz, das als Verbindung des d-Chromioxalsäurekomplexes zu betrachten ist, kann aus verdünntem Alkohol unverändert umkristallisiert werden; seine Mutterlauge ist nicht linksdrehend, überhaupt nur schwach aktiv, gibt aber nach starkem Einengen und Zusatz von viel Alkohol wieder dasselbe rechtsdrehende Salz.

Wird das Kalium-2-Strychninsalz aus heißem Wasser umkristallisiert, oder wird seine Lauge ohne Alkoholzusatz stark eingeengt, wobei sie noch Alkohol verliert, so erhält man große grauviolette blättrige Kristalle, die in Wasser viel weniger löslich sind als das Kalium-2-Strychninsalz und die sich als 3-Strychnin-Chromioxalat $[Cr(C_2O_4)_3](H \cdot C_{21}H_{22}N_2O_2)_3 \cdot 4H_2O$ erwiesen. Ihre Lösung (in Wasser oder Aceton) ist linksdrehend, und zwar ist das spezifische Drehungsvermögen für die G-Linie $[\alpha]_G = - 330^0$. Dieses Salz, welches sich also von der l-Chromioxalsäure ableitet, kann aus Wasser unverändert umkristallisiert werden, gibt beim Umkristallisieren aus reinem Alkohol aber ein racemisches Salz.

Diese eigenartigen Erscheinungen erklären sich aus den besonderen Löslichkeitsverhältnissen der optisch aktiven Stoffe, sowie aus der schnell verlaufenden Autoracemisation. Diese bewirkt nämlich, wenn durch Kristallisation von d-Kalium-2-Strychnin-Chromioxalat das Lösungsgleichgewicht gestört wird, daß Nachbildung der d-Komponente der Chromioxalsäure — auf Kosten der l-Komponente — stattfindet, so daß sich dauernd Kalium-2-Strychninsalz abscheiden kann, das in verdünntem Alkohol das kleinste Löslichkeitsprodukt besitzt. Wird aber eine rein wässerige Lösung von d-Kalium-2-Strychninsalz verdampft, so tritt auch hier eine bei der hohen Temperatur sehr schnell verlaufende Autoracemisation ein, und da unter diesen Verhältnissen das l-3-Strychnin-Chromioxalat die geringste Löslichkeit hat, so muß es sich beim Abkühlen abscheiden, und das so gestörte Gleichgewicht wird durch Umwandlung der d-Komponente in die l-Komponente der Chromi-

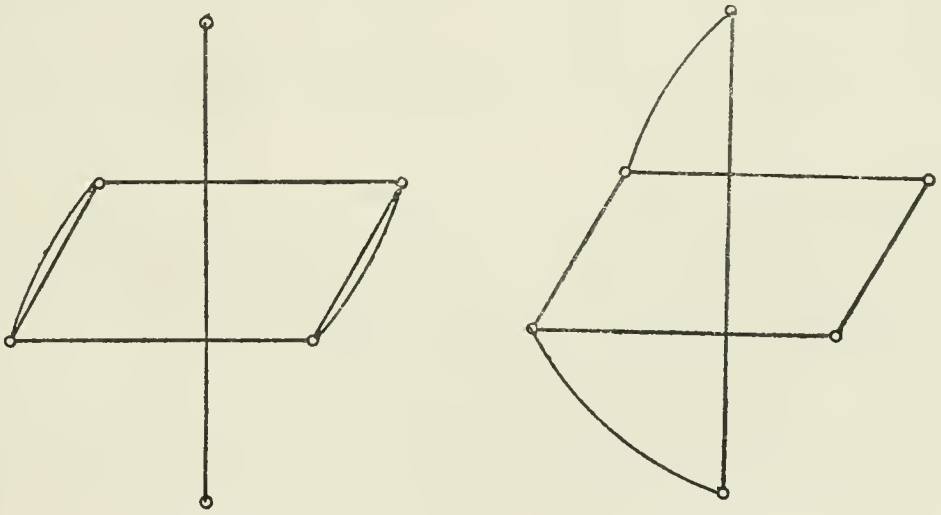
oxalsäure stets wieder hergestellt, so daß praktisch alle Chromioxalsäure in der l-Form ausgeschieden wird.

Wenn man das Kalium-2-Strychnin-Chromioxalat mit konzentrierter Kaliumjodidlösung behandelt, so scheidet sich das sehr wenig lösliche Strychninjodid ab, und aus der mit Alkohol versetzten Lösung fällt d-3-Kalium-Chromioxalat $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 \cdot H_2O$ als blaugrauer, kristallinischer Niederschlag aus. Sein spezifisches Drehungsvermögen (in Wasser) ist $[\alpha]_G = + 1300^0$; es verliert seine Aktivität nicht bei 110^0. In genau derselben Weise erhält man aus 3-Strychnin-Chromioxalat das l-3-Kalium-Chromioxalat $[Cr(C_2O_4)_3]K_3 \cdot H_2O$, dessen Drehungsvermögen zu $[\alpha]_G = - 1000^0$ gefunden wurde. Da d- und l-Salz theoretisch das gleiche Drehungsvermögen zeigen müssen, so war das untersuchte Präparat — infolge Autoracemisation — mit Racemat verunreinigt. Es wäre von Interesse, die Kristallformen dieser optisch aktiven Verbindungen mit der Kristallform des oben beschriebenen racemischen Kalium-Chromioxalates zu vergleichen.

Nach diesen Untersuchungen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß sämtliche blaue Metall-Chromioxalate als Racemverbindungen zu betrachten sind.

2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]R$.

Für die „roten" komplexen Chromioxalate, die 1842 von Croft[37]) entdeckt und seitdem vielfach untersucht sind, konnten 1901 Rosenheim



Trans-Form. Cis-Form.

Fig. 10.

und Cohn[421]) den Nachweis erbringen, daß sie 2 Mole Konstitutionswasser enthalten und demnach wie oben zu formulieren seien.

Für Verbindungen dieser Zusammensetzung ergeben sich nun nach Werners Koordinationslehre, wie die Fig. 10 zeigt, zwei verschiedene Konfigurationen, die als trans- und cis-Form bezeichnet werden. Näheres hierüber siehe bei den Chromiamminen (S. 248). In der Tat ist nun auch Werner[1325]) der Nachweis gelungen, daß außer den lange bekannten roten Chromioxalaten auch eine andere, damit isomere violette Reihe von Chromioxalaten besteht, und er konnte ferner zeigen, daß jene der trans-Form, diese aber der cis-Form entspricht.

Trans-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate, rote Chromioxalate.

Aus $K_2Cr_2O_7$ und Oxalsäure erhielt Croft[37]) 1842 das Kaliumsalz dieser Reihe, deren Ammonium- und Natriumsalz bald darauf Berlin[44]) und

Waring ton [36]) darstellten. Später haben sich E. A. Werner [232]) und Rosenheim [319, 421]) mit diesen Verbindungen beschäftigt; A. Werner [1325]) hat dann eine große Anzahl von Salzen dargestellt und ihre Konstitution endgültig festgestellt.

Die Darstellung der trans-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate erfolgt:

1. durch Einwirkung von Bichromaten (1 Mol) auf Oxalsäure (7 Mole) in siedender konzentrierter wässeriger Lösung und Verdunsten der Lösung;

2. durch Zusatz von 1 Mol Alkalioxalat zu einer mit $Cr(OH)_3$ abgesättigten Lösung von 3 Molen Oxalsäure [319]);

3. durch Einwirkung verdünnter Säuren auf trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate [1325]);

4. durch doppelte Umsetzung z. B. des Natrium- oder Strontiumsalzes; hierbei müssen frische, kalt bereitete Lösungen der roten Chromioxalate benutzt werden; das Kaliumsalz ist wegen zu geringer Löslichkeit nicht anwendbar [1325]).

Vielfach wurde von Rosenheim festgestellt, daß die nach 1. und 2. bereiteten grünroten Lösungen beim Eindampfen einen dicken Sirup liefern, der zuerst nicht kristallisiert, nach mehreren Tagen aber dünnflüssig wird und dann die roten Salze abscheidet.

Die trans-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate sind rosa bis dunkelrot; sie kristallisieren gut, aber nur die Alkalisalze können aus Wasser umkristallisiert werden. Ihre Haltbarkeit ist unbeschränkt. Beim Befeuchten mit Ammoniak werden sie braun oder rotbraun, indem sie in trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate (S. 198) übergehen (Werner [1325])). Bei 110° und über Schwefelsäure geht alles Wasser bis auf 2 Mole „Konstitutionswasser" fort; bei 140° tritt unter Grünfärbung weiterer Wasserverlust ein (E. A. Werner [232]); Rosenheim und Cohn [421])).

Die Löslichkeit der Salze nimmt ab in der Reihe:

Sr Ca Mg Na Zn Ag Pb Ba NH_4 Li K;

dies ist für die Herstellung durch Doppelzersetzung zu beachten.

Die wässerigen Lösungen der Salze reagieren sauer. Die Farbe der frischen Lösung ist rot und ohne Dichroismus (Werner [1325])). Ihr Absorptionsspektrum ist folgendes: kontinuierliche Absorption bis 800, schwaches Band bei 710, 2 dünne dunkle Bänder bei 704 und 695, 2 scharfe Bänder bei 681 und 663, breite Absorption von 633 bis 502 und ununterbrochene Absorption von 467 an (Lapraik [284]), Dubois und Elias [559])).

Bei längerem Stehen oder schnell in der Hitze färbt sich die Lösung grün oder blau, wobei sich Salze der 3-Oxalato-Chromiate bilden; sie liefert dann beim Eindampfen wieder einen Sirup, der erst nach längerer Zeit kristallisiert. Durch Einwirkung von Alkalioxalat können die trans-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate in die blauen 3-Oxalato-Chromiate übergeführt werden.

Die frischen Lösungen der roten Chromioxalate zeigen weder die $Cr^{\cdots}$- noch die C_2O_4''-Reaktionen. Aus der Änderung des elektrischen Leitvermögens des Kaliumsalzes mit der Verdünnung folgt nach Rosenheim [319]), daß ein einbasisches Salz vorliegt.

Die Notwendigkeit, den roten Chromioxalaten die trans-Konfiguration zu erteilen, ergibt sich aus ihren engen Beziehungen zu den trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiaten, für die diese Konfiguration auf anderem Wege festgestellt werden konnte (s. S. 198).

Lithiumsalz, nicht analysiert, Darstellung nach 1. oder 4. Fast so wenig löslich wie das Kaliumsalz [1325]).

Natriumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]Na \cdot 5\,H_2O$, Darstellung nach 1. aus 441 g $C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$ und 150 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$. Hellpurpurrote Nadeln [34, 319]) oder rosafarbige (rhombische?) Kristallblättchen, in Wasser gut löslich. Das Natriumsalz kann unter gewissen Bedingungen auch wasserfrei als rosarotes Pulver erhalten werden [1325]).

Kaliumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]K \cdot 3\,H_2O$, Darstellung nach 1. aus 450 g $C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$ und 150 g $K_2Cr_2O_7$. Purpurrote monokline Prismen (Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}2356:1:1{,}3840$, Neigungswinkel $\beta = 109^0\,27'$ [94, 95])); weniger löslich als alle übrigen Salze (Werner [1325])). Für das Äquivalentleitvermögen (λ) fand Rosenheim [319, 346]) die folgenden Werte:

$v =$	250	500	1000	2000	l/g-Äq.	
$\lambda_{18^0} =$	75,9	78,6	80,6	82,8	rec. Ohm	
$v =$	32	64	128	256	512	1024 l/g-Äq.
$\lambda_{25^0} =$	78,6	82,5	86,0	88,7	90,8	92,7 rec. Ohm.

Rubidiumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]Rb \cdot 2{,}5\,H_2O$, aus dem Natriumsalz und RbCl, rosafarbig, gut kristallisiert, wenig löslich [1325]).

Cäsiumsalz, nicht analysiert, aus dem Natriumsalz und Cäsiumchlorid, rosafarbiges Kristallmehl [1325]).

Ammoniumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]NH_4 \cdot 3\,H_2O$, Darstellung nach 1. und 2. oder nach 4. mit dem Natriumsalz; monokline Prismen [232]), ziemlich gut löslich, wahrscheinlich dem Kaliumsalz isomorph [34, 319]).

Äthylendiaminsalz, nicht analysiert, Darstellung nach 4., rosafarbig, in Wasser wenig löslich [1325]).

Calciumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]_2Ca \cdot 16\,H_2O$, Darstellung nach 3. aus $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ca$ und Salzsäure; rosarotes Kristallpulver, gut in Wasser löslich [1325]).

Strontiumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]_2Sr \cdot H_2O$, Darstellung analog wie das Calciumsalz; rosarotes Kristallpulver, in Wasser sehr gut löslich, daher für doppelte Umsetzungen zu verwenden [1325]).

Bariumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]_2Ba \cdot 12\,H_2O$, Darstellung analog wie das Calciumsalz; gut kristallisiertes hellrotes Pulver, wenig löslich, in Lösung leicht zersetzlich [1325]).

Magnesiumsalz, nicht analysiert, Darstellung nach 4.; hellrot [1325]).

Zinksalz, nicht analysiert, Darstellung nach 3.; hellrotes Pulver [1325]).

Silbersalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag \cdot 2\,H_2O$, Darstellung nach 3., wie das Calciumsalz [1325]).

Bleisalz, nicht analysiert, Darstellung nach 3. [1325]).

Cis-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate.

Entdeckt und untersucht wurde diese Reihe von A. Werner [1325]). Zur Darstellung des Kaliumsalzes befeuchtet man ein inniges Gemisch von 1 Mol $K_2Cr_2O_7$ und 7 Molen Oxalsäure wenig mit Wasser, worauf alsbald heftige Reaktion und Verflüssigung eintritt; der entstehende dunkle Sirup wird beim Erkalten fest; er gibt beim Verreiben mit Wasser das Kaliumsalz. Auch wenn man 200 g trans-Kalium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat in 500 ccm siedendem Wasser löst, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und langsam erkalten läßt, bildet sich ein dicker violetter Kristallbrei von cis-Kaliumsalz. Andere Salze der cis-Reihe sind durch Doppelzersetzung zu erhalten.

Die cis-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate enthalten gewöhnlich weniger Kristall-

wasser als die trans-Verbindungen. Sie sind lila bis dunkelviolett; ihre Löslichkeit ist wesentlich größer als die der trans-Verbindungen.

Die konzentrierte Lösung ist rotblau dichroitisch, die verdünnte ist rotviolett. Sie reagiert sauer, beim Stehen treten Umwandlungen darin auf. Beim Befeuchten mit Ammoniak werden die cis-Salze grün, indem sie in cis-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate übergehen. Ihre Konfiguration ergibt sich aus ihren engen Beziehungen zu den eben genannten Verbindungen.

Kaliumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]K \cdot 2H_2O$, Darstellung siehe oben; lila, gut löslich.

Ammoniumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]NH_4 \cdot 2H_2O$. Darstellung aus 1 Mol Ammoniumbichromat und 7 Molen Oxalsäure in siedender konzentrierter Lösung; beim Erkalten scheidet sich ein Kristallpulver ab, das entfernt wird. Aus den Laugen kristallisieren violette, leicht lösliche Krusten.

Rubidiumsalz $[(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]Rb \cdot 0{,}5H_2O$, aus dem Ammoniumsalz durch Rubidiumbromid; violett, ziemlich wenig löslich.

Cäsiumsalz, nicht analysiert, aus Ammoniumsalz und Cäsiumchlorid; dunkelviolettes Kristallmehl, in Wasser wenig löslich.

2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate $\left[\begin{matrix}(OH)\\(OH_2)\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2$.

Auch dieser Verbindungstypus konnte von Werner[1325]) in den zwei isomeren Reihen, der trans- und der cis-Konfiguration, dargestellt werden.

Trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate (A. Werner[1325])).

Die trans-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate (rote Chromioxalate) werden bei gemäßigter Einwirkung von Alkalihydroxyden oder anderer alkalischer Salze (Acetate, Carbonate) in trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate übergeführt. Diese sind braun oder braunrot, kristallisiert, und in reinem Zustande meist monatelang beständig; bei Einwirkung verdünnter Mineralsäuren werden sie sofort in die 2-Aquosalze zurückverwandelt. Ihre Lösung, die alkalisch reagiert, ist im frischen Zustand braun, färbt sich aber allmählich grün, schnell beim Erwärmen und bei Zusatz von Alkalien. Aus diesem Grunde können diese Salze nicht umkristallisiert werden, wohl aber lassen sie sich durch Umfällen reinigen. Die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur trans-Reihe ergibt sich daraus, daß für ihre (grünen) Isomeren die cis-Konfiguration nachgewiesen werden konnte (S. 199).

Lithiumsalz, nicht analysiert, aus rotem Lithium-Chromioxalat und Lithiumhydroxyd; braun.

Natriumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Na_2 \cdot 4H_2O$. Darstellung aus trans-Natrium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat und verdünntem Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat; feinpulverig, bräunlich-rosa, gut löslich.

Kaliumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]K_2 \cdot H_2O$. Zur Darstellung wird ein Gemisch von 20 g rotem Kalium-Chromioxalat mit 30 g Kaliumacetat und 50 g Wasser wenig erwärmt und dann schnell gekühlt, wobei ein graubrauner Kristallniederschlag sich abscheidet; in Wasser ziemlich stark löslich. Die im frischen Zustand braune Lösung wird beim Kochen grün und liefert dann ein grünes Salz, das bereits früher von E. A. Werner[232]) und Rosenheim[319]) auf anderem Wege erhalten und als $[(OH)Cr(C_2O_4)_2]K_2 \cdot aq$ (grünes Kalium-Chromioxalat) formuliert worden war. Es ist vielleicht ein 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiat (S. 200).

Rubidiumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Rb_2 \cdot H_2O$ wird wie das Natriumsalz dargestellt; dunkelbraun, wenig löslich.

Cäsiumsalz, nicht analysiert, aus dem Kaliumsalz durch Cäsiumchlorid, dunkelbraun.

Ammoniumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2](NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ wird aus dem roten Ammonium-Chromioxalat und Ammoniak erhalten; dunkelbraun, gut löslich, wenig haltbar.

Calciumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ca \cdot 6H_2O$, aus dem Kaliumsalz durch Doppelzersetzung; dunkelbraun, in Wasser löslich.

Strontiumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Sr \cdot 6H_2O$ wird wie das Calciumsalz dargestellt; braunes Kristallpulver, das in 2 bis 3 Wochen grün wird.

Bariumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ba \cdot 6H_2O$, Darstellung wie beim Calciumsalz; rosafarbige Kristallblättchen, in Wasser wenig löslich.

Silbersalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ag_2 \cdot H_2O$, Darstellung wie beim Calciumsalz; braun, gut haltbar.

Cis-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate (A. Werner [1325])

entstehen bei der Einwirkung von 1 Mol Alkalihydroxyd (in 20 bis 30proz. Lösung) auf 1 Mol cis-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate.

Die Cis-Salze sind hell- bis dunkelgrün und kristallisiert; ihre Löslichkeit ist sehr wechselnd und fällt in der Reihe: NH_4, K, Rb, Cs, Ba, Ag. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist sehr gering; denn unter Abgabe von Wasser gehen sie ohne weiteres alsbald in die 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate über; von Mineralsäuren werden sie sofort in die violetten cis-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate zurückverwandelt. Die Lösungen der Cis-Salze sind grün und ebenfalls nur wenig beständig; sie reagieren alkalisch.

Da die Umwandlung der 1-Hydroxo-1-Aquoverbindung in das zweikernige 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiat die Nachbar-(cis-)-Stellung von Hydroxo- und Aquogruppe zur Voraussetzung hat, so ist damit die Zugehörigkeit der grünen 2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate zur cis-Reihe erwiesen, woraus gleichzeitig folgt, daß ihre bereits beschriebenen braunen Isomeren als trans-Verbindungen zu betrachten sind.

Kaliumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]K_2 \cdot 2H_2O$, aus cis-Kalium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat und Kaliumhydroxyd in berechneter Menge; bräunlichgrüne, stark lösliche Kristalle, die sich alsbald umlagern.

Rubidiumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Rb_2$, Darstellung ähnlich wie beim Kaliumsalz oder auch durch doppelte Umsetzung aus dem cis-Ammoniumsalz; wenig löslich.

Cäsiumsalz, nicht analysiert, entsteht durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes, blaugrün.

Ammoniumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2](NH_4)_2 \cdot H_2O$, aus cis-Ammonium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat und Ammoniak; dunkelgrünes grobes Kristallpulver, 2 bis 3 Wochen haltbar, stark löslich; in seiner Lösung bildet sich bald 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiat.

Bariumsalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ba \cdot 13H_2O$, aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung; hellgrün, sehr wenig löslich, sehr unbeständig.

Silbersalz $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ag_2 \cdot H_2O$, aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat; hellgrün, sehr wenig löslich, geht leicht in 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiat über.

2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiate $[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3 \cdot aq.$
(A. Werner [1325]).

Bei der Behandlung der 2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate mit Alkalien wird auch das letzte noch vorhandene Mol Wasser durch OH ersetzt: $[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]R_2 + ROH \rightarrow [(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3 + H_2O$. Natürlich ist es demnach auch möglich, bei Anwendung ausreichender Alkalimengen von den 2-Oxalato-2-Aquo-Chromiaten direkt zu den 2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiaten zu gelangen. Auch bei diesen Verbindungen haben sich die beiden raumisomeren Reihen darstellen lassen, doch sind ihre Unterschiede äußerlich weniger auffallend als bei den vorher beschriebenen Stoffen.

Trans-2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiate.

Diese Salze sind hellblau bis grünlich; ihre Beständigkeit ist sehr gering; sie werden durch Mineralsäuren in die trans-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate oder die trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate übergeführt, woraus sich ihre Zugehörigkeit zur trans-Reihe ergibt. Essigsäure verwandelt sie in die rosafarbigen trans-2-Oxalato-2-Acetato-Chromiate.

Kaliumsalz $[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]K_3 \cdot 6H_2O$, aus dem trans-Kalium-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiat und Kaliumhydroxyd (ohne Überschuß); hellblau, verliert leicht Wasser beim Aufbewahren und Erwärmen unter Grünfärbung; seine Lösung zersetzt sich sofort.

Silbersalz $[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag_3 \cdot 2H_2O$ entsteht durch folgende Umsetzung:

$$2[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]K_2 + 4AgNO_3 \rightarrow [(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag_3 + [(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag_{gelöst} + 4KNO_3.$$

Das ausfallende Salz ist graugrün, die Lösung rot. Das Silbersalz ist mehrere Monate beständig; es verpufft beim Erhitzen.

Bleisalz, nicht analysiert, bildet sich ähnlich wie das Silbersalz; hellgrün.

Cis-2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiate.

Diese Salze sind hellgrün und wenig haltbar; verdünnte Mineralsäuren führen sie in cis-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate über; mit Eisessig liefern sie die blauen cis-2-Oxalato-2-Acetato-Chromiate, wodurch sie sich scharf von den Verbindungen der trans-Reihe unterscheiden lassen. Alkalisalze waren — vermutlich wegen ihrer großen Löslichkeit — nicht zu erhalten.

Calciumsalz $[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]_2Ca_3 \cdot 14H_2O$, aus cis-Kalium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat mit konzentriertem Ammoniak und Calciumchlorid; hellblaugrün.

Silbersalz $[(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag_3 \cdot 4H_2O$ entsteht ähnlich wie das Calciumsalz unter Anwendung von Silbernitrat; hellgrün, sehr unbeständig.

4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate $\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_4.$
(A. Werner [1325]).

Während alle bisher beschriebenen Chromioxalate nur 1 Atom Chrom in der Molekel aufweisen, haben wir es hier mit Komplexen aus zwei Chromatomen zu tun, die mit Hilfe von Nebenvalenzen durch zwei Hydroxylgruppen — hier Ol-Gruppen genannt — zusammengehalten werden. Ganz ent-

sprechend zusammengesetzte Chromiammine — die 8-Ammin-2-Ol-Chromisalze (S. 276) — sind schon vor den 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiaten bekannt gewesen; sie haben bei diesen als Vorbild für die Konstitutionsbestimmung gedient.

Die 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate entstehen freiwillig aus den cis-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiaten unter Abspaltung von Wasser:

$$\left|(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}(OH)\\(OH_2)\end{matrix}\right|R_2 + \left[\begin{matrix}(OH)\\(OH_2)\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2$$

$$\rightarrow \left|(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right|R_4 + 2H_2O.$$

Sie können sich auch aus den entsprechenden trans-Salzen bilden, nachdem diese sich vorher in die cis-Verbindungen umgelagert haben.

Die Farbe der recht beständigen 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate ist wegen ihres ausgeprägten Dichroismus sehr verschieden; ihre Lösungen sind grün und reagieren neutral.

Ammoniumsalz $[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2](NH_4)_4 \cdot 6H_2O$, erhält man in grünen Tafeln beim Verreiben von 70 g cis-Ammonium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat mit 10 ccm NH_3, indem sich zuerst cis-$[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2](NH_4)_2$ bildet, das sich dann nach der oben angegebenen Gleichung umwandelt; das Salz ist gut löslich.

Natriumsalz $[(C_2O_4)_2Cr(OH)_2Cr(C_2O_4)_2]Na_4 \cdot 4H_2O$, aus dem Ammoniumsalz und Natriumbromid. Rötlich-lila Kristallpulver; wird bei 160° grün, jedoch ohne tiefgreifende Veränderung; seine Lösung ist grün. Zur Erkennung der 4-Oxalato-2-Ol-2-Chromiate ist dies Salz sehr geeignet, weil es sich leicht abscheidet.

Möglicherweise ist das oben (S. 198) erwähnte „Grüne Kalium-Chromioxalat" von E. A. Werner[232]) und Rosenheim[319]) zu dieser Reihe gehörig.

2-Oxalato-1-Acetato-1-Aquo-Chromiate $\left[\begin{matrix}CH_3CO_2\\H_2O\end{matrix}Cr(C_2O_4)_2\right]R_2$.

(A. Werner[1325])).

Aus den 2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiaten entstehen diese Salze durch Einwirkung von Eisessig und Wasser, und zwar je nach dem Ausgangsstoff, entweder in der cis- oder in der trans-Form. Sie sind nur in festem Zustand beständig, durch Wasser werden sie bereits in der Kälte in 2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate übergeführt.

Die trans-2-Oxalato-1-Acetato-1-Aquo-Chromiate sind rosa- bis lilafarbig und werden durch Ammoniak graubraun gefärbt.

Natriumsalz, nicht analysiert, entsteht in der angegebenen Weise; lila.

Bariumsalz $[(CH_3CO_2)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ba \cdot 7H_2O$, kann wie das Natriumsalz gewonnen werden, wird aber besser aus $[(CH_3CO_2)_2Cr(C_2O_4)_2]Na_3$ (siehe unten) durch Eisessig und Bariumacetatlösung erhalten; rosa, in fester Form sehr beständig.

Silbersalz $[(CH_3CO_2)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ag_2 \cdot 3H_2O$, nach der allgemeinen Darstellungsmethode zu erhalten, rosafarbig.

Die cis-2-Oxalato-1-Acetato-1-Aquo-Chromiate sind lilablau und werden durch Ammoniak hellgrün gefärbt.

Bariumsalz $[(CH_3CO_2)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ba \cdot 7H_2O$ entsteht aus feuchtem cis-Barium-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiat durch Essigsäure als lilafarbiges, kleinkristallinisches Salz.

Silbersalz, nicht analysiert, aus cis-$[(OH)(H_2O)Cr(C_2O_4)_2]Ag_2$ und Essigsäure; hellblau.

2-Oxalato-2-Acetato-Chromiate $[(CH_3CO_2)_2Cr(C_2O_4)_2]R_3$. (A. Werner [1325]).

Diese Verbindungen erhält man bei Einwirkung von Eisessig und Wasser auf die 2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiate oder bei Behandlung von 2-Oxalato-2-Aquo-Chromiaten mit Acetaten in großem Überschuß. Je nach der Konfiguration der Ausgangsstoffe entstehen trans- oder cis-Verbindungen. Sie sind in fester Form beständig.

Trans-2-Oxalato-2-Acetato-Chromiate sind hellrot gefärbt.

Das Natriumsalz $[(CH_3CO_2)_2Cr(C_2O_4)_2]Na_3 \cdot 4H_2O$ erhält man aus einer 10proz. Lösung von rotem trans-Natrium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat bei Zusatz von viel festem Natriumacetat. Rosarot, wird durch Wasser in den Ausgangsstoff und Acetat zersetzt. Seine frische Lösung gibt mit Kalium-, Silber- und Calciumsalzen braune Niederschläge der entsprechenden trans-2-Oxalato-1-Hydroxo-1-Aquo-Chromiate, mit Lithium-, Barium- und Magnesiumverbindungen dagegen die entsprechenden 2-Oxalato-2-Aquo-Chromiate.

Silbersalz $[(CH_3CO_2)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag_3 \cdot 6H_2O$, hellrosafarbiges Kristallpulver.

Von den Cis-2-Oxalato-2-Acetato-Chromiaten ist nur das

Silbersalz $[(CH_3CO_2)_2Cr(C_2O_4)_2]Ag_3 \cdot 5H_2O$ bekannt, das aus grünem cis-Silber-2-Oxalato-2-Hydroxo-Chromiat und Eisessig gewonnen wird. Es ist blau gefärbt.

Oxalato-Glykokoll-Chromiate (A. Werner [1325]).

Bei der Einwirkung von Glykokoll auf eine siedende Lösung von trans-Kalium-2-Oxalato-2-Aquo-Chromiat erhält man ein lilafarbiges, stark hygroskopisches Kalium-2Oxalato-1-Glykokoll-Chromiat

$$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2\\ \cdot \\ O \cdot CO\end{matrix}\right]K_2 \cdot 1{,}5H_2O,$$

das durch Bariumchlorid in die entsprechende Bariumverbindung

$$\left[(C_2O_4)_2Cr\begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2\\ \cdot \\ O \cdot CO\end{matrix}\right]Ba \cdot 5H_2O$$

umgewandelt werden kann. Unter veränderten Versuchsbedingungen ist auch ein Kalium-1-Oxalato-2-Glykokoll-Chromiat $\left[(C_2O_4)Cr\left(\begin{matrix}NH_2 \cdot CH_2\\ \cdot \\ O \cdot CO\end{matrix}\right)_2\right]K \cdot H_2O$ als rotes Pulver zu erhalten. Der Glykokollrest vertritt also im Komplex einen zweiwertigen Oxalatrest.

Chromitartrat und seine Mischsalze. Alle weinsäurehaltigen Chromisalze sind Komplexverbindungen, da in Gegenwart von Weinsäure die Chromiionenreaktionen ausbleiben. Es ist nicht ohne Interesse, zu finden, daß bereits

1828 Koechlin [17]) und 1842 Malaguti [45]) das Chromtartrat als „Chromweinsäure", das Kaliumchromitartrat als Salz dieser Säure betrachtet haben und zwar aus den auch heute noch maßgebenden Gründen.

Die Lösung von $Cr(OH)_3$ in überschüssiger Weinsäure, deren Absorptionsspektrum Lapraik [284]) bestimmt hat, gibt nach älteren Angaben beim Eindampfen je nach der Temperatur violette oder grüne amorphe Massen neutraler Tartrate, beim Fällen mit Alkohol violette Flocken der Zusammensetzung $C_4O_6H_5 \cdot CrO$ (Chromimonoweinsäure, Schiff [137])). Andererseits soll nach Baudran [400]) aus $Cr(OH)_3$ und Weinsäure in der Kälte die Verbindung $Cr(C_4O_6H_5)_3 \cdot 3\,H_2O$ (Chromitriweinsäure) in Prismen entstehen, von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +\,20^0$. Wird Weinsäure mit überschüssigem $Cr(OH)_3$ behandelt, so entstehen basische Verbindungen.

Als Salz der Chromimonoweinsäure ist das von Malaguti [45]) aus Weinsäure und Kaliumbichromat erhaltene (nicht näher charakterisierte) $CrO(C_4O_6H_4K) \cdot 3{,}5\,H_2O$ zu betrachten. Von der Chromitriweinsäure sollen sich nach Baudran [400]) zwei verschiedene Kaliumsalze ableiten, je nachdem das zur Herstellung benutzte Hydroxyd aus violetten oder grünen Chromisalzen gefällt ist; ihre Herstellung erfolgt durch Behandlung des (kalt gefällten) Hydroxydes (1 Mol) mit 6 Molen Kaliumbitartrat:

Violettes Kaliumchromitartrat $Cr(C_4O_6H_4K)_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$, blaugraue Kristalle, die beim Erhitzen leicht grün werden.

Grünes Kaliumchromitartrat $Cr(C_4O_6H_4K)_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$, grüne, wenig wasserlösliche Kristalle von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +\,3^0\,20'$.

Diese Angaben Baudrans*) geben zu verschiedenen Bedenken Anlaß und bedürfen der Nachprüfung.

Sehr umfangreiche und wichtige Untersuchungen über das optische Drehungsvermögen der Chromitartratlösungen liegen von Cotton [319a]) vor; ihr Schwerpunkt liegt auf einem Gebiete, das hier nicht zu behandeln ist.

Außer den hier erwähnten sind noch zahlreiche andere Verbindungen des dreiwertigen Chroms mit organischen Säuren u. dergl. bekannt, z. B. Glycerinverbindungen [422]).

Chromisilicate sind nicht bekannt. Da aber in zahlreichen mineralischen Silicaten Cr_2O_3 an Stelle von Al_2O_3 auftritt, so ist die Existenz von Chromidoppelsilicaten sehr wahrscheinlich, und in der Tat ist es Weyberg [545d]) auch gelungen, durch Zusammenschmelzen von Cr_2O_3 mit Natriumsilicat und Kochsalz mehrere kristallisierte Verbindungen zu erzeugen:

$3\,Cr_2O_3 \cdot 2\,Na_2O \cdot 6\,SiO_2$, dunkelgrüne, mikroskopische rhombische Kristalle, stark pleochroitisch;

$2\,Cr_2O_3 \cdot 5\,Na_2O \cdot 11\,SiO_2$, schmutzig grüne, mikroskopische Nadeln oder Prismen, rhombisch;

$2\,Cr_2O_3 \cdot 3\,Na_2O \cdot 95\,SiO_2$, mikroskopische, tridymitähnliche Kristalle (Verbindung??).

Auch Singer [1157]) will durch Auslaugen chromhaltiger Silicatschmelzen eine Verbindung $Cr_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2\,SiO_2 \cdot 1{,}4\,H_2O$ erhalten haben.

Bemerkenswert ist auch, daß die von der Berliner Porzellan-Manufaktur hergestellte hochfeuerfeste Marquartmasse gewisse Mengen Chromioxyd enthält.

*) Baudran [400]) unterscheidet auch noch zwei Salzreihen, je nachdem künstliches oder natürliches Bitartrat benutzt wird. Hier sind die Angaben über Salze aus künstlichem Bitartrat wiedergegeben.

Nach einem Patent der Permutit-Akt.-Ges. [1395]) erhält man aus nicht zu verdünnten alkalischen Chromisalzlösungen in der Kälte durch Alkalisilicate Niederschläge von Chromi-Alkalisilicat-Hydrat, die nach dem Auspressen, Trocknen und Behandlung mit heißem Wasser eine schwarzgrüne, grobkörnige Masse liefern, welche — wie die bekannten Permutite — die Fähigkeit des Basenaustausches besitzt und daher zur Entfernung gewisser Salze aus Lösungen und zur Wasserreinigung benutzt werden kann.

Chromisilicofluorid. Aus einer Lösung von Chromihydroxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure erhielt Berzelius [9]) beim Abdampfen eine grüne, durchsichtige, an der Luft zerfließliche Masse, deren Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Violettes Chromisilicofluorid $[Cr(H_2O)_6]_2(SiF_6)_3$ entsteht nach Recoura [1280]) bei der Doppelzersetzung von violettem Chromisulfat mit Bariumsilicofluorid in Lösung, läßt sich in fester Form jedoch nicht isolieren, da die Lösung sich allmählich unter Abscheidung von Siliciumhydroxyd blaugrün färbt und dann beim Eindunsten ein grünes kristallinisches Chromisilicofluorid $Cr_2F_6(SiF_4)_2 \cdot aq = 2(CrF)(SiF_6) \cdot aq$ liefert; es findet also ein Zerfall im Sinne der Gleichung

$$Cr_2(SiF_6)_3 \rightarrow SiF_4 + (Cr_2F_2)(SiF_6)_2$$

statt. $(CrF)(SiF_6) \cdot aq$ liefert eine grüne Lösung, aus der durch KCl alles SiF_6'' gefällt werden kann, während $[CrF(H_2O)_5]Cl_2$ gelöst bleibt, da keine F'-Ionen mit $Ba^{\cdot\cdot}$ nachweisbar sind. Nach Recoura wäre die grüne Verbindung als $[CrF(H_2O)_5](SiF_6)$ zu betrachten, doch erscheint die Beweisführung nicht zwingend, da bisher der Typus $[CrX(H_2O)_5]X_2$ nur beim Chlorid gefunden wurde (siehe S. 82). $(CrF)(SiF_6)$ ist im Vakuum beständig, verliert an der Luft aber SiF_4 und geht in grünes Chromifluoridhydrat über.

Chromiborate. Verbindungen des Chromioxydes mit Borsäure nach bestimmten Verhältnissen sind nicht bekannt, was bei den schwach basischen Eigenschaften des Chroms und den schwach sauren der Borsäure nicht wundernehmen kann. Zwar liefern Alkaliborate in Chromisalzlösungen graugrüne oder blaugrüne borhaltige Niederschläge, deren Zusammensetzung aber wechselt: die Borate wirken im wesentlichen als Alkalien. Man nahm früher an, daß sich bei der Bereitung von Guignets Grün (Schmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit H_3BO_3, vgl. S. 118) zuerst ein Borat bilde, das dann beim Auslaugen mit Wasser zersetzt werde; nachdem aber Guertler [463]) gezeigt hat, daß Cr_2O_3 in schmelzendem B_2O_3 nur spurenweise löslich ist, erscheint die Bildung von Boraten unwahrscheinlich.

Chromiammine.

Von einer ganzen Reihe von Elementen (z. B. Cu, Pt, Ag, Hg, Co) war seit langer Zeit bereits bekannt, daß ihre Salze sich mit Ammoniak zu Komplexverbindungen vereinigen können, in denen ein aus Metall und Ammoniak gebildetes Radikal als basischer Bestandteil anzunehmen ist. Daß auch das Chrom zur Bildung solcher Verbindungen fähig ist, hat Frémy [560]) 1858 entdeckt, während Cleve [562]) 1863 zuerst eine größere Anzahl dieser Stoffe herstellte. Die systematische Durchforschung der „ammoniakalischen Chromiverbindungen“ verdanken wir in erster Linie Jörgensen, und in neuerer Zeit sind auf diesem Gebiet namhafte Leistungen von Werner und besonders von Pfeiffer zu verzeichnen.

Mit den Ammoniakverbindungen des dreiwertigen Kobalts und Rhodiums zeigen die Chromiammine oft eine ganz überraschende Ähnlichkeit, wenngleich sie die Kobaltammine — soweit bisher zu übersehen ist — an Mannigfaltigkeit der Formen nicht erreichen.

Daß in all diesen Verbindungen ein beständiger, aus Metall und Ammoniak oder einem anderen „Ammin" bestehender Komplex vorhanden sei, der den übrigen Bestandteilen gegenüber eine besondere Rolle, meist die der Base, spiele, wurde ganz allgemein angenommen; über die besondere Bindungsart zwischen Metall, Ammoniak oder Amin, Wasser und Säureresten sind aber sehr wechselnde Meinungen ausgesprochen worden.

Die den bekannten Tatsachen zur Zeit am besten entsprechende Theorie der Metallammine rührt von Werner*) her; sie zeichnet sich besonders dadurch aus, daß sie eine sehr übersichtliche Systematik dieser Verbindungsklasse ermöglicht. Aus diesem Grunde ist sie hier als Grundlage der Darstellung gewählt worden.

Es soll im folgenden bezeichnen:

Am ein einwertiges Amin (NH_3 oder dessen Substitutionsprodukte, weiterhin allgemein Ammin genannt),
X eine „Neutralmolekel" (Ammin, Wasser usw.),
R einen einwertigen Säurerest,
M ein einwertiges Metall.

Das Chromiatom hat nach Werner die maximale Koordinationszahl 6, d. h. mit einem „Zentralatom" Chrom können höchstens 6 andere Atome durch Haupt- oder Nebenvalenzen in direkter Bindung stehen; m. a. W. höchstens 6 Atome oder Gruppen vermögen sich an ein Chromatom „in erster Sphäre oder Zone" (d. h. in unmittelbarer Nachbarschaft) anzulagern, um „koordiniert" mit ihm ein komplexes Radikal zu bilden. Die koordinierten Atome oder Molekeln können ihrerseits wieder mit anderen Atomen in Verbindung stehen, die sich dann aber in bezug auf das Zentralatom „in zweiter Sphäre" befinden. Es gilt als Regel, daß nur die Atome oder Gruppen der zweiten Zone dissoziierbar sind.

Es ist naheliegend, sich die 6 Gruppen der ersten Zone um das Zentralatom räumlich symmetrisch verteilt zu denken. Diese Anordnung kann dargestellt werden durch ein regelmäßiges Oktaeder, in dessen Mittelpunkt das Zentralatom sich befindet, während seine 6 Ecken von den 6 Gruppen der ersten Sphäre besetzt werden.

Aus dem Chromisalz CrR_3 entstehen bei Anlagerung von sechs Molen eines „Ammins" Verbindungen $[CrX_6]R_3$ — normale Salze eines dreiwertigen Kations $[CrX_6]\cdots$. An Stelle von „Amminen" (Ammoniak und substituierte Amine: Pyridin, Äthylendiamin, Harnstoff usw.) können auch Wasser und andere neutrale Molekeln eintreten.

Wird nun X durch einen Säurerest vertreten, so ist dieser, da er jetzt sich in der „ersten Sphäre" befindet, nicht mehr dissoziierbar und es entsteht das zweiwertige Kation $\left[Cr\begin{matrix}R\\X_5\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$, von dem sich wieder eine große Zahl Verbindungstypen ableiten lassen, wenn man X durch verschiedene Ammine oder Wasser ersetzt denkt.

Weiterer Eintritt eines Säurerestes in die erste Sphäre führt zu den ein-

*) Zusammengefaßt in: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1909.

wertigen Ionen $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_2\\X_4\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}$ und schließlich kann auch der dritte Säurerest an die Stelle eines Ammins treten, wobei die nicht dissoziierende Verbindung $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_3\\X_3\end{smallmatrix}\right]$ entsteht.

Wenn nunmehr noch weitere Ammine X durch Säurereste ersetzt werden, so erhalten die entstehenden Chromkomplexe den Charakter von Anionen. Durch Eintritt eines vierten Säurerestes werden die einwertigen Anionen $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_4\\X_2\end{smallmatrix}\right]'$ erzeugt; ein fünfter Säurerest führt zu den zweiwertigen Anionen $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_5\\X\end{smallmatrix}\right]''$ und schließlich können alle sechs Koordinationsstellen durch Säurereste besetzt werden, wodurch die dreiwertigen Anionen $[CrR_6]'''$ entstehen, die hier nur wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit den Chromamminen erwähnt werden.

Von den angeführten Haupttypen

$$\text{I. } (CrX_6)\cdots \quad \text{II. } \left(Cr\begin{smallmatrix}R\\X_5\end{smallmatrix}\right)^{\cdot\cdot} \quad \text{III. } \left(Cr\begin{smallmatrix}R_2\\X_4\end{smallmatrix}\right)^{\cdot} \quad \text{IV. } \left(Cr\begin{smallmatrix}R_3\\X_3\end{smallmatrix}\right)$$

$$\text{V. } \left(Cr\begin{smallmatrix}R_4\\X_2\end{smallmatrix}\right)' \text{ und VI. } \left(Cr\begin{smallmatrix}R_5\\X\end{smallmatrix}\right)''$$

leiten sich nun zahlreiche Untertypen in der Weise ab, daß an Stelle von X verschiedene Molekeln treten. Betrachtet man als Grundtypen die ammoniakhaltigen Verbindungen ($X = NH_3$), so sind die Änderungen nicht erheblich, wenn Ammoniak durch seine wirklichen Homologen (z. B. Äthylendiamin, Pyridin) ersetzt wird, dagegen ändert sich der Charakter der Verbindungen wesentlich, wenn für das Ammin (= Am) Wasser eintritt, und demnach ergeben sich aus jedem Haupttypus zunächst formell die folgenden Reihen von „Untertypen":

I. $[Cr(Am)_6]\cdots$ $[Cr(Am)_5H_2O]\cdots$ $[Cr(Am)_4(H_2O)_2]\cdots$ $[Cr(Am)_3(H_2O)_3]\cdots$ $[Cr(Am)_2(H_2O)_4]\cdots$ $[Cr(Am)(H_2O)_5]\cdots$ $[Cr(H_2O)_6]\cdots$

II. $\left[Cr\begin{smallmatrix}R\\Am_5\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R\\Cr\,Am_4\\H_2O\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R\\Cr\,Am_3\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R\\Cr\,Am_2\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R\\Cr\,Am\\(H_2O)_4\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}$ $\left[Cr\begin{smallmatrix}R\\(H_2O)_5\end{smallmatrix}\right]^{\cdot\cdot}$

III. $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_2\\Am_4\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R_2\\Cr\,Am_3\\H_2O\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R_2\\Cr\,Am_2\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}$ $\left[\begin{smallmatrix}R_2\\Cr\,Am\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}$ $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_2\\(H_2O)_4\end{smallmatrix}\right]^{\cdot}$

IV. $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_3\\Am_3\end{smallmatrix}\right]$ $\left[\begin{smallmatrix}R_3\\Cr\,Am_2\\H_2O\end{smallmatrix}\right]$ $\left[\begin{smallmatrix}R_3\\Cr\,Am\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]$ $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_3\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right]$

V. $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_4\\Am_2\end{smallmatrix}\right]'$ $\left[\begin{smallmatrix}R_4\\Cr\,Am\\H_2O\end{smallmatrix}\right]'$ $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_4\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]'$

VI. $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_5\\Am\end{smallmatrix}\right]''$ $\left[Cr\begin{smallmatrix}R_5\\H_2O\end{smallmatrix}\right]''$

Durch dieses Schema ist jedoch die Wirklichkeit nicht erschöpft, denn

außer diesen „einkernigen Chromamminen" sind noch eine Reihe von Verbindungen aufgefunden worden, die 2 Chromatome in der Molekel enthalten (zweikernige Chromiammine). Es macht keine Schwierigkeiten, die Wernerschen Vorstellungen auf solche Systeme formell zu übertragen. Die ausführliche Aufzählung der sehr zahlreichen möglichen Verbindungstypen erübrigt sich jedoch, weil die Experimentalforschung z. Z. auf diesem Gebiet noch nicht so weit ist, um auch nur eine oberflächliche Prüfung der Theorie zu gestatten.

Die nach der Wernerschen Anschauungsweise möglichen Verbindungsformen sind nun bei weitem noch nicht alle verwirklicht worden; bei manchen erscheint die Verwirklichung auch ausgeschlossen zu sein; immerhin aber haben sich bisher die meisten der untersuchten Stoffe in das Wernersche Schema einordnen lassen, und darin, wie in seinem heuristischen Wert, besteht wohl dessen größte Bedeutung.

Es läge nun die Annahme nahe, die übersichtliche Gruppierung der Chromammine auf Grund der Wernerschen Theorie müsse auch zu einer klaren Einsicht in ihre Bildungsweisen führen. Das ist leider bisher nicht der Fall gewesen; denn in bezug auf die genetischen Beziehungen dieser Gruppe ist man — von wenigen Fällen abgesehen — über die Erfahrungstatsachen nicht hinaus gekommen.

Die Chromammine bilden sich einerseits durch Einwirkung von Amminen und Ammoniumsalzen auf Chromisalze, andererseits aus ammoniakalischen, ammoniumsalzhaltigen Chromosalzlösungen durch Oxydation. Die letzte Bildungsweise ist der der Kobaltammine durchaus analog. Leider fehlt es bisher noch an Versuchen, die Bildungsweisen der einzelnen Chromammine auf Grund der Massenwirkung*) und der Gleichgewichtslehre systematisch zu erforschen, obwohl dies der zuverlässigste Weg wäre, die Beziehungen der einzelnen Klassen kennen zu lernen. Allerdings würden sich dabei außerordentlich große experimentelle Schwierigkeiten ergeben.

Es handelt sich bei den Chromamminen — in den einfachsten Fällen, wo Wasser ausgeschlossen ist — um Systeme der drei Komponenten CrR_3 — X — XR (oder Cr — X — R). In den weitaus meisten Fällen jedoch, wo die Bildung in wässeriger Lösung stattfindet, haben wir mit Systemen aus 4 Komponenten zu tun, und die Komponentenzahl erhöht sich noch, wenn mehrere Säurereste R oder mehrere Ammine vorhanden sind. Nun bieten die Gleichgewichte mit 4 Komponenten bereits an und für sich bedeutende Schwierigkeiten, die hier besonders durch die Fülle der möglichen Verbindungen erhöht werden, sowie ferner durch die Tatsache, daß die Bildung dieser Verbindungen z. T. nur langsam stattfindet. Deswegen kann der erwähnte Mangel an Gleichgewichtsuntersuchungen, die über die genetischen Beziehungen Auskunft geben könnten, nicht auffallen, aber andererseits darf man auch wohl sagen, daß man auf eine rationelle Synthese der Chromammine verzichten muß, bis ihre Grundlagen durch Erforschung der Gleichgewichtsverhältnisse gegeben sind.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Chromammine zeigen eine überaus große Mannigfaltigkeit; alle Farben, alle Grade der Löslichkeit und Stabilität sind vertreten; bisweilen herrscht in den einzelnen Reihen monotone Analogie, bisweilen bedingen geringe Änderungen in der

*) Es finden sich neuerdings zahlreiche qualitative Angaben über Massenwirkung von Säuren und Basen bei Bildung der verschiedenen Chromiammintypen.

Molekel große Unterschiede. Auch alle Grade der Komplexität sind vorhanden. Von den stark komplexen 6-Amminen mit Alkalicharakter gelangt man über alle Zwischenstufen zu ganz schwach komplexen Verbindungen, die schon erheblich den reinen Chromisalzen ähneln, ganz entsprechend dem Zusammenhang, den die Wernersche Theorie zwischen komplexen Amminen, Hydraten und Doppelsalzen herzustellen erlaubt hat*).

Besondere Beachtung verdienen bei den Chromiamminen die — z. T. erst durch die Theorie erschlossenen — Isomeriefälle, die eine ganze Anzahl von Abarten dieser bei anorganischen Verbindungen immerhin seltenen Erscheinung vertreten. Es finden sich hier nicht nur zahlreiche Strukturisomerien und Polymerien, sondern auch viele stereoisomere Verbindungen, die vom Standpunkte der Theorie vom höchsten Interesse sind. Die einzelnen Fälle werden weiterhin immer hervorgehoben werden. Eine vorzügliche Übersicht aller bei Chromverbindungen bisher beobachteten Isomerien hat Pfeiffer [627]) gegeben.

Einkernige Chromiammine.

Die Chromiammine mit nur einem Atom Chrom in der Molekel bilden die bei weitem größte und am besten untersuchte Gruppe der ganzen Klasse.

Zur leichteren Orientierung sei hier eine allgemeine Übersicht über die bisher bekannten und hier behandelten Reihen vorausgeschickt.

I. Salze der dreiwertigen Kationen $[CrX_6]^{\cdots}$

6-Ammin-Chromisalze (Luteosalze).
- Ammoniakverbindungen.
- Äthylendiaminverbindungen.
- Äthylendiamin-Propylendiaminverbindungen.
- Propylendiaminverbindungen.
- Harnstoffverbindungen.

5-Ammin-1-Aquo-Chromisalze (Roseosalze).

4-Ammin-2-Aquo-Chromisalze.
- Ammoniakverbindungen.
- Äthylendiaminverbindungen.

3-Ammin-3-Aquo-Chromisalze.

2-Ammin-4-Aquo-Chromisalze.
- Ammoniakverbindungen.
- Pyridinverbindungen.

6-Aquo-Chromisalze.

II. Salze der zweiwertigen Kationen $[CrRX_5]^{\cdot\cdot}$

(Purpureosalze.)

1-Acido-5-Ammin-Chromisalze.
- Chlorosalze.
  - Ammoniakverbindungen.
  - Methylaminverbindungen.
  - Äthylaminverbindungen.
  - Propylaminverbindungen.
- Bromosalze.
- Jodosalze.
- Rhodanatosalze.
- Nitratosalze.
- Nitritosalze.
- Hydroxosalze.

*) Wiedemann [243]) fand für den Atommagnetismus (s. S. 71) von Chrom in Chromiamminen z. T. Zahlen, die denen der Chromisalze gleich sind, z. T. aber auch (bei Erythro- und Rhodochromisalzen) abweichende Werte (35,70 und 32,27).

1-Acido-4-Ammin-1-Aquo-Chromisalze.
Chlorosalze.
Bromosalze.
Ammoniakverbindungen.
Äthylendiaminverbindungen.
Jodosalze.
Hydroxosalze.
Ammoniakverbindungen.
Äthylendiaminverbindungen.
1-Acido-3-Ammin-2-Aquo-Chromisalze.
Chloroverbindungen.
Bromoverbindungen.
Hydroxoverbindungen.
Nitratoverbindungen.
1-Acido-2-Ammin-3-Aquo-Chromisalze.

III. Salze der einwertigen Kationen $[CrR_2X_4]^+$

2-Acido-4-Ammin-Chromisalze.
Fluorosalze.
Chlorosalze.
Äthylendiaminverbindungen.
Ammoniakverbindungen.
Bromosalze.
Jodosalze.
Rhodanatosalze.
Äthylendiaminverbindungen.
Ammoniakverbindungen.
Oxalatosalze.
Äthylendiaminverbindungen.
Ammoniakverbindungen.
2-Acido-3-Ammin-1-Aquo-Chromisalze.
Chlorosalze.
Bromosalze.
2-Acido-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze.
Chlorosalze.
Ammoniakverbindungen, Pyridinverbindungen.
Bromosalze.
Ammoniakverbindungen, Pyridinverbindungen.
Hydroxosalze.
Ammoniakverbindungen, Pyridinverbindungen.
Oxalatosalze.
2-Acido-4-Aquo-Chromisalze.

IV. Nicht dissoziierende Verbindungen $[CrR_3X_3]$

3-Acido-3-Ammin-Chromisalze.
Fluorosalze.
Chlorosalze.
Rhodanatosalze.
3-Acido-2-Ammin-1-Aquo-Chromisalze.
Fluorosalze.
Chlorosalze.
Rhodanatosalze.
Hydroxosalze.
3-Acido-3-Aquo-Chromisalze.

V. Salze der einwertigen Anionen $[CrR_4X_2]^-$

4-Acido-2-Ammin-Chromiate.
2-Chloro-2-Bromo-2-Ammin-Chromiate.
4-Rhodanato-2-Ammin-Chromiate.
Ammoniakverbindungen.
Pyridinverbindungen.

3-Rhodanato-1-Hydroxo-2-Ammin-Chromiate.
2-Oxalato-2-Ammin-Chromiate.
Ammoniakverbindungen.
Äthylendiaminverbindungen.

VI. Salze der dreiwertigen Anionen $[CrR_6]'''$

I. Salze der dreiwertigen Kationen $[CrX_6]^{\cdots}$

Sind die sechs Koordinationsstellen des dreiwertigen Chroms sämtlich durch Ammine oder Wasser besetzt, so entstehen dreiwertige Kationen, in deren Salzen $[CrX_3]^{\cdots}R_3$ alle Säurereste dissoziierbar sind. Von den folgenden, theoretisch möglichen Typen sind alle außer dem vorletzten bekannt mehrere sogar mit verschiedenen Amminen:

$[CrAm_6]R_3$ gelb	$[CrAm_5(H_2O)]R_3$ orangegelb	$[CrAm_4(H_2O)_2]R_3$ orangerot
$[CrAm_3(H_2O)_3]R_3$ blaßrot	$[CrAm_2(H_2O)_4]R_3$ violettrot	$[CrAm(H_2O)_5]R_3$
	$[Cr(H_2O)_6]R_3$ blauviolett	

In dieser Reihe nimmt mit zunehmendem Wassergehalt die Basizität des Kations ab. Während die ersten beiden Glieder Alkalisalzcharakter haben, ist das Kation des fünften Gliedes bereits dem Chromikation ähnlich, und das letzte Glied stellt ja in der Tat die wasserhaltigen Chromisalze selbst dar. Nicht ohne Interesse ist die kontinuierliche Farbfolge in dieser Reihe.

6-Ammin-Chromisalze (Luteochromisalze) $[CrAm_6]R_3$.

Man kennt zurzeit Verbindungen dieses Typus, in denen $Am = NH_3$, Äthylendiamin, Propylendiamin und Harnstoff ist. Während aber die echten Diamine zwei Koordinationsstellen besetzen, tritt 1 Mol Harnstoff für je eine Koordinationsstelle ein, entsprechend der Einsäurigkeit dieser Base.

Alle diese Verbindungen können sich unmittelbar aus Chromisalz und der entsprechenden Base bilden, doch werden zur Darstellung verwickeltere, aber ergiebigere Verfahren benutzt.

Ammoniak- und Äthylendiaminverbindungen sind einander sehr ähnlich; etwas abweichend die Harnstoffverbindungen, so daß Werner zu der Ansicht neigt, daß diese eher den Hydraten als den Luteosalzen verwandt seien; dies wäre so aufzufassen, daß in den letzten Stickstoff an Chrom gebunden sei, während in den Harnstoffkomplexen eine Bindung zwischen Sauerstoff und Chrom vorläge. Die große Stabilität und starke Basizität der Harnstoffverbindungen lassen es jedoch — abgesehen von der formalen Analogie — angezeigt erscheinen, diese Stoffe unter die Luteosalze einzureihen.

Ammoniakverbindungen $[Cr(NH_3)_6]R_3$.

Entdeckt wurde diese Verbindungsklasse von Jörgensen[565]), der sie auch sehr ausführlich untersucht hat[574]). Die interessanteste und theoretisch durchsichtigste Bildungsweise der Luteoammoniakchromisalze ist die zuerst von Christensen[585]), später von Lang und Carson[602]) untersuchte Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf violettes Chromichloridanhydrid. Während gasförmiges Ammoniak kaum in Reaktion tritt und flüssiges Ammoniak bei tiefen Temperaturen sich ebenso verhält, findet beim Siedepunkt des Ammoniaks eine ziemlich heftige Reaktion statt, wobei als Hauptprodukt

Chloropurpureochromichlorid, daneben aber auch Luteochromichlorid entsteht, die auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit getrennt werden können*).

Zur Darstellung der Luteoammoniakverbindungen reduziert man nach Jörgensen[574]) 80 g gepulvertes Kaliumbichromat, 100 ccm Alkohol, 250 ccm konzentrierte Salzsäure in dem bekannten Apparat mit Zink zu Chromochlorid (s. S. 58) und läßt die Lösung in ein Gemisch von 700 g Ammoniumchlorid und 750 ccm Ammoniakflüssigkeit (von der Dichte 0,91) einfließen. Die entstehende blaue Lösung bewahrt man unter Luftabschluß in einem gut kaltgehaltenen Kolben mit Gasauslaß auf, wobei sich die Chromosalzlösung unter Wasserstoffentwicklung oxydiert. Wenn kein Gas mehr entweicht (nach 18 bis 24 Stunden) hat sich neben festem Ammoniumchlorid gelbes Luteochlorid abgeschieden, dessen Menge durch Alkoholzusatz zur Flüssigkeit vermehrt werden kann. Aus dem Salmiak wird das leicht lösliche Luteosalz durch kaltes Wasser herausgelöst und durch konzentrierte Salpetersäure (von der Dichte 1,39) als Nitrat gefällt.

Wichtig ist bei dieser Darstellung die gute Kühlung, da sonst viele andere Produkte entstehen.

Weniger gute Ergebnisse erhält man, wenn man das Chromosalz in einer Lösung von Ammoniumsulfat in Ammoniak durch Jod oxydiert (Blomstrands Verfahren). Als Nebenprodukt kann Luteosalz bei der Darstellung von Chlorpurpureochlorid gewonnen werden[574]).

Aus dem Nitrat oder Chlorid sind die anderen Salze meist durch doppelte Umsetzung zu erhalten.

Die Luteoammoniakchromisalze sind durchweg gelb (orangegelb, braungelb) gefärbt; an der Luft sind sie (unter Lichtabschluß) dauernd haltbar, bei 100° tritt Zerfall ein. Die von Ephraim[1397]) ausgeführten Versuche zur Messung der Dissoziationsspannung zwischen 70 und 180° deuten darauf hin, daß die Luteosalze ihr Ammoniak nicht in umkehrbarer Reaktion abgeben. Ziemlich löslich in Wasser sind Chlorid, Nitrat und Sulfat, die anderen Salze sind meist sehr wenig löslich. Sehr ausgesprochen ist die Neigung des 6-Ammoniak-Chromiradikals, sich mit zwei verschiedenen Anionen zu einfachen und Doppel-Salzen zu verbinden.

Für das elektrische Leitvermögen einiger Salze fanden Werner und Miolati[586]) Werte, die mit denen analoger vierioniger Amminverbindungen völlig übereinstimmten.

Die gelben, verhältnismäßig stabilen Lösungen der Luteochromisalze, die das Ion $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$ enthalten, zeigen eine Reihe von Fällungsreaktionen[574]), von denen die folgenden als charakteristische Ionenreaktionen des 6-Ammoniak-Chromikations betrachtet werden können (die fett gedruckten Reagentien fällen auch in großer Verdünnung):

Reagens	Niederschlag	Reagens	Niederschlag
NO_3'	Nitrat, gelb	P_2O_7'''' (ev. $+ NH_3$)	Pyrophosphat, blaßgelb
Br'	Bromid, orangegelb	**$Fe(CN)_6'''$**	Ferricyanid, orangegelb
J'	Jodid, chromgelb	**$Co(CN)_6'''$**	Kobalticyanid, chamois
C_2O_4'' ($+ NH_3$)	Oxalat, gelb	**$Cr(CN)_6'''$**	Chromicyanid, orangegelb
PO_4''' ($+ NH_3$)	o-Phosphat, hellgelb		

*) Ephraim[1397]) vermutet, daß bei dieser Reaktion eine noch ammoniakreichere Verbindung gebildet wird.

In vielen Fällen begünstigt Ammoniak die Bildung der durchweg gut kristallisierten Niederschläge. Viele andere Anionen erzeugen Fällungen, die noch zum Teil das Anion des angewandten Luteosalzes enthalten, z. B. entstehen durch SO_4'' Nitrat-, Bromid-, Chlorid-, Jodidsulfate usw.[574]).

Bei der Behandlung mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren geht das Chlorid sehr leicht in der Kälte, das Bromid schwieriger beim Erwärmen, das Jodid jedoch selbst nicht beim Kochen in die Purpureoverbindung über[573]).

Das Chlorid $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ wird am besten über das Mercurichloriddoppelsalz dargestellt. Große, gelbe, verwitternde Kristalle, deren Ammoniakspannung nach Ephraim nicht sicher meßbar ist. Der Atommagnetismus von Cr in diesem Salz hat nach Wiedemann[243]) den Wert 40,80. Das Salz ist sehr leicht wasserlöslich[574]). Nach Werner und Miolati[586]) haben die Lösungen bei 25° das molare Leitvermögen:

$v =$	125	250	500	1000	2000 l/Mol
$\mu_{25°} =$	353,5	388,6	418,8	441,7	463,6 rez. S.-E.

Chlorwasserstoff verwandelt das Salz leicht in Chloropurpureochlorid (s. S. 231). Na_2PtCl_6 fällt aus neutraler Chloridlösung das sehr wenig lösliche $[Cr(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3 \cdot 6H_2O$ in orangegelben, kurzen, sechsseitigen Prismen; in saurer Lösung entsteht $[Cr(NH_3)_6]_2Cl_2(PtCl_6)_2 \cdot 5H_2O$ in orangegelben Nadeln, die durch Salzsäure in dunkelorangegelbe, kurze, schiefe Prismen von $[Cr(NH_3)_6]_2Cl_4(PtCl_6) \cdot 2H_2O$ übergehen; die beiden letzten werden durch Wasser unter Bildung von $[Cr(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3$ zersetzt. Mit Mercurichlorid bildet das Luteochlorid die wenig lösliche gelbe Verbindung $[Cr(NH_3)_6]Cl_2(HgCl_3)$ sowie $[Cr(NH_3)_6](HgCl_3)_3 \cdot H_2O$ (Jörgensen[574])).

Bromid $[Cr(NH_3)_6]Br_3$ entsteht aus Nitrat und Bromwasserstoff, als orangegelbe rhombische Tafeln, die in reinem Wasser leicht, in Gegenwart von Bromionen sehr wenig löslich sind; ihr Ammoniakdruck ist nach Ephraim[1397]) nicht sicher meßbar. Die Gefrierpunkte Δ wässeriger Lösungen von p Proz. hat Petersen[582]) bestimmt (vgl. Pfeiffer[595])):

$p =$	0,551	1,207	2,174	2,569	3,142
$\Delta =$	$-0{,}090°$	$-0{,}180°$	$-0{,}310°$	$-0{,}355°$	$-0{,}425°$
Mol.-Gew. =	113,3	124,0	130,0	133,8	136,8

Aus diesen Zahlen sowie aus (nicht direkt mitgeteilten) Leitfähigkeitsmessungen hat Petersen[582]) Dissoziationsgrad α und i-Werte der Lösungen mit $^1/_3[Cr(NH_3)_6]Br_3$ in v l berechnet:

$v =$	3	4,1	5	8,2	10	14,1	50	100	1000
$\alpha =$	—	—	0,58	—	0,64	—	0,79	0,85	0,97
i aus Gefrierp. =	2,57	2,78	—	3,09	—	3,20	—	—	—
i aus Leitverm. =	—	—	2,74	—	2,92	—	3,37	3,55	3,91

Bei größerer Verdünnung ist also die Dissoziation fast vollständig.

Das Bromid gibt mit $PtBr_6''$ je nach Konzentration der Lösung zinnoberrote Niederschläge von $[Cr(NH_3)_6]_2(PtBr_6)_3 \cdot 6H_2O$ (sechsseitige Prismen) oder $4H_2O$ (quadratische Tafeln). Auch Bromaurate, Bromosulfat und Bromochromat sind leicht zu erhalten (Jörgensen[574])).

Jodid $[Cr(NH_3)_6]J_3$ wird durch J' aus Nitratlösungen gefällt. Es bildet gelbe rhombische Tafeln, isomorph mit dem Bromid, wenig wasserlöslich sein Ammoniakdruck ist nach Ephraim geringer als der des Bromids. Die

Lösung gibt mit NO_3' Jodidnitrat, mit SO_4'' Jodidsulfat $[Cr(NH_3)_6]JSO_4$ (Jörgensen[574]).

Hydroxyd $[Cr(NH_3)_6](OH)_3$ entsteht in Lösung beim Verreiben des Bromids mit feuchtem Silberoxyd. Die gelbe, stark alkalische Flüssigkeit zieht Kohlendioxyd an, treibt Ammoniak aus Ammoniumsalzen aus, fällt viele Metallionen als Hydroxyde und verhält sich im ganzen wie Kaliumhydroxydlösung. Bei Zusatz von Alkohol und Äther zur Lösung scheidet sich eine gelbe, undeutlich kristallinische Masse ab, die wahrscheinlich das feste Hydroxyd ist (Jörgensen[574]).

Sulfat $[Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ muß aus der Hydroxydlösung und Schwefelsäure dargestellt werden, weil aus anderen Salzen sehr leicht die wenig löslichen Sulfatodoppelverbindungen entstehen. Das Sulfat bildet lange gelbe, leicht lösliche Nadeln, die luftbeständig sind und über Schwefelsäure $4H_2O$ verlieren; ihr Ammoniakdruck bei höherer Temperatur ist nach Ephraim[1397]) nicht sicher meßbar. Die Lösung gibt mit NO_3' Nitratsulfat, mit J' und Br' Jodid- und Bromid-Sulfat, mit $PtCl_6''$ $[Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_2(PtCl_6)$, mit $AuCl_4'$ Sulfatchloraurat usw. (Jörgensen[574]).

Nitrat $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ wird in der oben beschriebenen Weise erhalten. Es bildet orangegelbe Tafeln, Prismen oder Pyramiden, löslich in 35 bis 40 Teilen kaltem Wasser; NO_3' vermindert die Löslichkeit sehr[574]). Molares Leitvermögen bei 25° (Werner und Miolati[586]):

$v =$	125	250	500	1000	2000 l/Mol
$\mu_{25} =$	341,2	374,1	401,1	425,3	444,2 rez. S.-E.

In der Nitratlösung gibt SO_4'' glänzend gelbe Quadratoktaeder von Nitratsulfat $[Cr(NH_3)_6]NO_3(SO_4)$ und $PtCl_6''$ ein Nitrat-Platinchlorid $[Cr(NH_3)_6]NO_3(PtCl_6) \cdot H_2O$. Auch Nitrat-Silicofluorid und Nitrat-Chloraurat sind leicht zu erhalten[574]).

Ein saures Nitrat $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3 \cdot HNO_3$ existiert gleichfalls[579]).

Von Ephraim[1397]) ist das 2-Bromid-1-nitrat $[Cr(NH_3)_6]Br_2(NO_3)$ dargestellt worden, für dessen Ammoniaktension die folgenden Werte gefunden wurden:

$t =$	138,7°	161°	176°	186°
$p =$	77	218	458	743 mm Hg.

Orthophosphat $[Cr(NH_3)_6]PO_4 \cdot 4H_2O$ wird in glänzend gelben Nadeln aus der Nitratlösung durch ammoniakalische Na_2HPO_4-Lösung gefällt[574]).

Pyrophosphat wird in Form der Natriumverbindung $[Cr(NH_3)_6]NaP_2O_7 \cdot 11{,}5H_2O$ selbst aus sehr verdünnten Luteosalzlösungen besonders in Ammoniakgegenwart durch $Na_4P_2O_7$ gefällt, eine charakteristische Reaktion[574]).

Oxalat $[Cr(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$, Chromioxalat $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (grün)*), Kobaltioxalat $[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (grün)**), Ferricyanid $[Cr(NH_3)_6]Fe^{III}(CN)_6$ (gelb), Kobalticyanid $[Cr(NH_3)_6]Co(CN)_6$ (gelb), Chromicyanid $[Cr(NH_3)_6]Cr(CN)_6$ (gelb) entstehen durch doppelte Umsetzung als kristallinische Niederschläge. Von diesen ist das Chromioxalat bemerkenswert, weil es mit $[Cr(NH_3)_4C_2O_4][Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$ isomer ist (Pfeiffer und Basci[609]).

*) Magnetische Suszeptibilität nach Feytis[1199]) $= +24{,}35 \cdot 10^{-6}$.
**) Magnetische Suszeptibilität nach Feytis[1199]) $= +15{,}54 \cdot 10^{-6}$.

Äthylendiaminverbindungen $[Cr(C_2H_4(NH_2)_2)_3]R_3$.

Aufgefunden und eingehend untersucht wurde diese Reihe von Pfeiffer[590]). Das 3-Äthylendiamin-Chromichlorid (Luteoäthylendiaminchromichlorid) wird dargestellt durch längere Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat auf Chromichlorid-3-Pyridin ($CrCl_3 \cdot Py_3$) oder cis- oder trans-[Cr en_2Cl_2]Cl*) (S. 251) (oder entwässerten Chromalaun[605])) in der Wärme, wobei eine gelbrote Masse entsteht, die durch Lösen in Wasser und Fällung mit Alkohol oder Ammoniumchlorid gereinigt werden kann. Es entsteht auch, allerdings in geringer Ausbeute, aus violettem Chromichlorid oder Chromi-Kaliumrhodanid $K_3Cr(CNS)_6$[594]) und Äthylendiamin. Aus dem Chlorid lassen sich die anderen Salze durch Doppelzersetzung darstellen.

Die 3-Äthylendiamin-Chromisalze sind gelborange gefärbt und kristallisieren — mit Ausnahme des Nitrates — mit Wasser, das sie jedoch schon bei 100° oder über Schwefelsäure abgeben. In Wasser sind sie mehr oder weniger löslich, in organischen Mitteln ganz unlöslich. Die Halogenverbindungen sind noch bei 120° beständig, die übrigen zersetzen sich bei dieser Temperatur. Mit Ausnahme von Rhodanid und Chromicyanid werden alle auch im Sonnenlichte zersetzt.

In den gelben wässerigen Lösungen der 3-Äthylendiamin-Chromisalze erzeugen Br′, J′, CNS′, Pikrinsäure, $PtCl_6''$, $AuCl_4'$, $HgCl_2$, Cr_2O_7'', sowie die Metallcyanionen $M(CN)_6'''$ gelbe, wenig lösliche Niederschläge; die Reaktionen von $[Cr(en_3)]^{\cdots}$ haben also mit denen von $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$ viele Ähnlichkeit. Die wässerigen Lösungen sind jedoch nur wenig beständig, besonders in der Wärme und im Sonnenlicht färben sie sich zuerst rot und erleiden bald völlige Zersetzung.

Aus den Halogeniden erhält man durch feuchtes Silberoxyd stark alkalische Lösungen von 3-Äthylendiamin-Chromihydroxyd, die den Charakter von Alkalihydroxydlösungen zeigen (Pfeiffer[590])). Daß die 3-Äthylendiaminchromisalze ein dreiwertiges Kation enthalten, ergeben die Gefrierpunktsbestimmungen von Pfeiffer[595]), die auf einen Zerfall in vier Ionen hinweisen:

Gefrierpunkte von 3-Äthylendiamin-Chromisalzen.

100 g Wasser enthalten g Salz*)	Gefrierpunkt	Daraus Molekulargewicht
$[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot 3{,}5\,H_2O = 398{,}6 = 4 \times 99{,}6$		
1,102	— 0,170°	119,9
1,901	— 0,277°	127,0
2,702	— 0,374°	133,7
3,529	— 0,464°	140,7
$[Cr(en)_3]Br_3$**) $= 472{,}0 = 4 \times 118{,}0$		
1,200	— 0,149°	149,1
1,923	— 0,227°	156,7
2,812	— 0,318°	163,6
$[Cr(en)_3](NO_3)_3 = 418{,}0 = 4 \times 104{,}5$		
1,202	— 0,184°	120,9
2,184	— 0,305°	132,5
3,271	— 0,422°	143,4

*) Aus den Angaben des Verfassers neu berechnet.
**) Wasserfrei abgewogen.

*) Äthylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2$ soll in Formeln „en" abgekürzt werden.

3-Äthylendiamin-Chromisalze (Luteo-Äthylendiamin-Chromisalze (Pfeiffer[590, 608, 609])).

Formel	Darstellung	Eigenschaften
$[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot 3{,}5\,H_2O$	Vgl. oben	Prismen; ditrigonal-skalenoedrisch, a : c = 1 : 0,693 (Jäger[1398])). Stark löslich.
$[Cr(en)_3]Br_3 \cdot x\,H_2O$	Chlorid + HBr oder $[Cr(en)_2Br_2]Br$ + (en)	Nadeln; viel weniger löslich als Chlorid. Wassergehalt von Temperatur abhängig.
$[Cr(en)_3]J_3 \cdot H_2O$	Chlorid + J′	Blättchen; wenig löslich.
$[Cr(en)_3](CNS)_3 \cdot H_2O$	Chlorid + CNS′	Kompakte Kristalle. Leicht löslich. Im Licht beständig. Verliert bei 120° 1 Mol (en).
$[Cr(en)_3](NO_3)_3$	Chlorid + $AgNO_3$; Fällung mit Alkohol	Kompakte Kristalle. Leicht löslich, auch in konz. HNO_3.
$[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot x\,H_2O$	Chlorid + konz. H_2SO_4; Fällung mit Alkohol	Sehr leicht löslich; wird bei 100° bis 120° violett.
$[Cr(en)_3]_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 2\,H_2O$	Chlorid + Cr_2O_7''	Nadeln; wenig löslich.
$[Cr(en)_3][Cr(CN)_6] \cdot 2\,H_2O$	Chlorid + $Cr(CN)_6'''$	Federförmige Kristalle. Sehr wenig löslich.
$[Cr(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$	Chlorid + $Cr(C_2O_4)'''$	Braunstichig grüne Blättchen.
$[Cr(en_3)][Cr(CNS)_6]$	Chlorid + $[Cr(CNS)_6]'''$	Fleischfarbig.

$[Cr(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$ ist isomer mit $[Cr(en)_2C_2O_4][Cr(en)(C_2O_4)_2]$.
$[Cr(en)_3][Cr(CNS)_6]$ ist polymer mit $[Cr(en)_2(CNS)_2]_3[Cr(CNS)_6]$.

Die Spiegelbild-Isomerie der 3-Äthylendiamin-Chromisalze.

Wie bereits bei den blauen Chromioxalaten (S. 193) auseinandergesetzt wurde, sind nach Werners Oktaederformel bei allen Metallkomplexen, deren 6 Koordinationsstellen des Zentralatoms durch 3 koordinativ zweiwertige Gruppen besetzt sind, infolge der besonderen räumlichen Anordnung zwei Konfigurationen möglich, von denen die eine das Spiegelbild der anderen darstellt. Dieser Fall liegt, wie die Figur 9, S. 193 zeigt, nun auch bei den soeben besprochenen 3-Äthylendiaminverbindungen vor, und nachdem Werner bei den entsprechenden Kobaltsalzen gezeigt hatte, daß sie racemischer Natur seien und sich in zwei optisch aktive Komponenten zerlegen lassen, gelang es ihm, den gleichen Nachweis auch für diese Chromiverbindungen zu erbringen[1241]). Die Versuche zur Spaltung der 3-Äthylendiamin-Chromisalze mit Hilfe von aktiver Weinsäure, Campher- und Bromcamphersulfonsäure sind ohne Erfolg geblieben; dagegen erwies sich d-Nitro-Campher als sehr wirksam, denn seine Salze mit den beiden optisch aktiven Komponenten des racemischen 3-Äthylendiamin-Chromikomplexes weisen ganz erhebliche Löslichkeitsunterschiede auf.

Wird eine Lösung von $[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot aq$ mit einer Lösung von d-Natrium-Camphernitronat $\left(C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{C}:NO_2Na\end{matrix}\right.\right)$ versetzt, so scheidet sich ein lichtgelber pulveriger Niederschlag von d-3-Äthylendiamin-Chromi-d-Campher-

nitronat ab, welches durch eine konzentrierte Natriumjodidlösung in d-3-Äthylendiamin-Chromijodid, d-$[Cr(en)_3]J_3 \cdot H_2O$, übergeführt wird, glänzende, goldgelbe, flache Kristalle, deren Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +60^0$ bei 17^0 zeigt. Aus der Mutterlauge des d-Chromi-d-Camphernitronates wird bei Zusatz von festem Natriumjodid zuerst ein inaktives Jodid ausgefällt, nach dessen Entfernung aber kristallisiert l-3-Äthylendiamin-Chromijodid, l-$[Cr(en)_3]J_3 \cdot H_2O$, das im Aussehen dem d-Jodid völlig entspricht und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -60^0$ bei 17^0 besitzt. Aus den konzentrierten Lösungen dieser beiden Jodide lassen sich durch festes Kaliumrhodanid die aktiven Rhodanide als gelbe Kristallpulver ausfällen: d-$[Cr(en)_3](CNS)_3 \cdot H_2O$ hat $[\alpha]_D = +78^0$; l-$[Cr(en)_3](CNS)_3 \cdot H_2O$ hat $[\alpha]_D = -80^0$.

Nach diesen Untersuchungen kann es als sicher gelten, daß alle oben beschriebenen 3-Äthylendiamin-Chromisalze, sowie auch die analogen Propylendiamin-Verbindungen (s. u.) als Racemate zu betrachten sind[1241]).

Äthylendiamin-Propylendiamin*)-Verbindungen $[Cr(en)_2(pn)]R_3$ (Pfeiffer[626])) bilden sich durch Einwirkung von Propylendiamin auf cis- oder trans-2-Acido-2-Äthylendiaminchromisalze (S. 249) in der Wärme; sie bilden gelbe Kristalle, die sich mit gelber Farbe in Wasser, nicht in Alkohol und Äther, lösen. Da Propylendiamin nach S. 246 nur in cis-Stellung angelagert werden kann, so muß bei der Bildung aus trans-Salzen eine Umlagerung stattfinden.

Bromid $[Cr(en)_2(pn)]Br_3 \cdot 3H_2O$ entsteht aus dem Rhodanid und Kaliumbromid in gelben Nädelchen; Jodid $[Cr(en)_2(pn)]J_3 \cdot 2H_2O$ aus dem Rhodanid und Kaliumjodid in Nädelchen; Rhodanid $[Cr(en)_2(pn)](CNS)_3 \cdot 0{,}5H_2O$ aus $[Cren_2Cl_2]Cl$ und (pn) nach Zusatz von Ammoniumrhodanid in Nädelchen. Ferner sind beschrieben: $[Cr(en)_2(pn)][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 4{,}5H_2O$, grausilberne wenig lösliche Blättchen; $[Cr(en)_2(pn)][Co(C_2O_4)_3] \cdot 4.5H_2O$, grüne, wenig lösliche Nadeln; $[Cr(en)_2(pn)][Cr(CN)_6] \cdot 3H_2O$, gelbe, wenig lösliche Kristalle; $[Cr(en)_2(pn)][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$, gelbe, wenig lösliche Kristalle.

Die Propylendiaminverbindungen (Pfeiffer[59, 626a]) sind den zuletzt beschriebenen sehr ähnlich und werden auch in analoger Weise hergestellt.

Jodid $[Cr(pn)_3]J_3 \cdot H_2O$ aus $CrPy_3Cl_3 + (pn)$, gelbe gut lösliche Nadeln; Rhodanid $[Cr(pn)_3](CNS)_3$ aus dem Jodid und KCNS, gelbe glänzende Nadeln; Hydroxyd aus dem Jodid und AgOH, nur in Lösung bekannt. Außerdem sind beschrieben: $[Cr(pn)_3][Co(C_2O_4)_3] \cdot xH_2O$, $[Cr(pn)_3][Cr(CN)_6]$, $[Cr(pn)_3][Co(CN)_6] \cdot xH_2O$, $[Cr(pn)_3][Cr(SCN)_6]$, die alle durch Doppelzersetzung entstehen.

Harnstoffverbindungen $[Cr(CO(NH_2)_2)_6]R_3$.

Bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf trockenen Harnstoff erhielt Sell[569]) eine Reihe harnstoffhaltiger Chromiverbindungen, die er als Salze eines Komplexes*) $[Cr(Hr_6)]\cdots$ betrachtete und deren völlige Analogie mit den Luteosalzen er hervorhob. Später hat Sell[576]) seine Untersuchungen über diese Verbindungsklasse sehr erweitert. Von gewissen theoretischen Gesichtspunkten aus haben dann Werner und Kalkmann[596]) nochmals diese Stoffe untersucht, ohne jedoch grundsätzlich Neues zu finden.

*) Propylendiamin = (pn).

*) Die Harnstoffgruppe wird in den Formeln mit Hr abgekürzt.

Die Reaktion, die zu den 6-Harnstoff-Chromisalzen führt, ist offenbar recht verwickelt, indem ein Teil des Harnstoffs unter Reduktion von Cr^{VI} völlig verbrennt. Sell[576]) nahm nach besonderen Versuchen folgenden Reaktionsverlauf an:

$$9CrO_2Cl_2 + 13CO(NH_2)_2 \rightarrow 2[Cr(CO(NH_2)_2)_6]Cl(CrO_3Cl)_2 + + 2CrCl_3 + H_2CrO_4 + H_2O + CO_2 + N_2 + 3Cl_2,$$

doch geht man wohl nicht fehl mit der Annahme, daß der qualitative und besonders der quantitative Verlauf der Reaktion sehr von den Versuchsbedingungen abhängt.

Das zuerst gebildete 6-Harnstoff-Chromichloridchlorochromat geht schon durch kaltes Wasser in Chloridbichromat über, und dies liefert beim Umkristallisieren aus heißem Wasser ein reines Bichromat, das durch Bleichlorid leicht in das Chlorid überzuführen ist, welches als Ausgangsstoff für alle anderen Salze dienen kann. Vielfach erscheint es zweckmäßig, das komplexe Bichromat durch Bleiacetat in Acetat überzuführen und dessen Lösung zu weiteren Umsetzungen zu verwenden. (Über die Arbeitsweise vgl. [596])). Viel einfacher läßt sich das Chlorid durch Eindampfen von 1 Mol $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ mit 6 $CO(NH_2)_2$ und Umkristallisieren des Rückstandes erhalten (Pfeiffer[600])). Analog werden sich die anderen Salze bereiten lassen.

Die 6-Harnstoff-Chromisalze sind durchweg grün gefärbt und zeichnen sich durch große Kristallisationsfähigkeit aus. Ihr Kristallwasser verlieren sie meist leicht. Die einfachen Salze sind durchweg — besonders in der Wärme — in Wasser ziemlich löslich; viele Doppelverbindungen sind dagegen wenig löslich. Über ihre Konstitution nach Werner und Kalkmann s. S. 210.

Als Salze eines dreiwertigen Kations werden sie durch ihr elektrisches Leitvermögen (für 125 l/Mol $\mu_{25^0} = 296{,}5$), das dem der Luteoammoniaksalze nahe liegt, gekennzeichnet.

Der stark basische, alkaliähnliche Charakter des Komplexes $(CrHr_6)\cdots$ ergibt sich aus der Löslichkeit des Hydroxyds und der Bildung von Polyhalogenverbindungen. Als charakteristisch für das Ion $(CrHr_6)\cdots$ können die Niederschläge mit Cr_2O_7'', $PtCl_6''$, $Fe^{III}(CN)_6'''$, $Fe^{II}(CN)_6''''$, $Cr(CN)_6'''$, F', S_2O_6'' und J_3' bezeichnet werden, die unten näher beschrieben sind.

Werners und Kalkmanns Versuche[596]), einen Abbau des $CrHr_6$-Komplexes, also teilweise Abspaltung von Harnstoff zu erzielen, blieben ganz erfolglos. Von Interesse ist es, daß sich von Fe^{III}, V^{III} und Al^{III} ganz entsprechende Harnstoffverbindungen ableiten (Barbieri[1286, 1351])).

Chlorid $[CrHr_6]Cl_3 \cdot 3H_2O$ (Darstellung vgl. oben) kristallisiert in grünen seidigen Nadeln oder derben Prismen, rhomboedrisch nach Sell (Messungen [576])), monoklin nach Werner und Kalkmann[596]), schmilzt bei 155° unter Zersetzung. Nach dem Entwässern ist es sehr hygroskopisch; es löst sich in 9 Teilen Wasser von 13°, viel leichter in der Hitze [596]). Das molare Leitvermögen μ der Lösungen hat bei 25° nach Werner und Kalkmann[596]) folgende Werte:

v	125	250	500	1000	l/Mol
μ_{25^0}	296,5	315,4	326,0	340,5	rec. S.-E.

Das Chlorid bildet ein sehr wenig lösliches Chloroplatinat $[CrHr_6]_2(PtCl_6)_3 \cdot 2H_2O$, rhomboedrische Kristalle, sowie ein ebenfalls fast unlösliches Chloromercurat $[CrHr_6](HgCl_3)_3$ [569, 576]).

Bromid $[CrHr_6]Br_3 \cdot 3\,H_2O$ entsteht aus Chlorid oder Acetat und konzentrierter Kaliumbromidlösung; es bildet Nadeln oder Prismen (Messungen von Sell[576]) und ist ziemlich stark in Wasser löslich.

Molares Leitvermögen μ bei 25° nach Werner und Kalkmann[596]):

v	125	250	500	1000 l/Mol
μ_{25^0}	290,2	308,9	319,7	335,0 rec. S.-E.

Mit Brom-Bromkalium entsteht das Perbromid $[CrHr_6]Br_3 \cdot 3\,Br_2$ in bronzegelben, wenig löslichen Platten[576]).

Jodid $[CrHr_6]J_3$ wird dargestellt aus dem Chlorid und Kaliumjodid. Es bildet glänzende Nadeln oder Prismen (Messungen von Sell[569, 596]), viel weniger löslich als Chlorid und Bromid.

Molares Leitvermögen μ bei 25° nach Werner und Kalkmann[596]):

v =	125	250	500	1000 l/Mol
μ_{25^0} =	287,2	306,0	322,2	338,7 rec. S.-E.

Mit Jod-Jodkalium bildet es ein Perjodid $[CrHr_6]J_3 \cdot 3\,J_2$, das in rotbraunen oder schwarzen, alkohollöslichen Kristallen auftritt (Messungen von Sell[576]).

Wird das Jodid in Ammoniumcarbonatlösung mit Jod-Kaliumjodid behandelt, so entsteht zuerst gelbes, wasserunlösliches Carbonat-Perjodid $[CrHr_6](CO_3)J \cdot J$, sodann bei Jodüberschuß braunes $[CrHr_6](CO_3)J \cdot J_2$. [Vgl. Sulfat-Perjodid S. 219][576]).

Cyanid $[CrHr_6](CN)_3 \cdot 5{,}5\,H_2O$ wird dargestellt aus dem Chlorid und Kaliumcyanid. Es bildet dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 75°, zersetzt sich allmählich. In Alkohol ist es ganz unlöslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich nach einigen Tagen unter Bildung gelber, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslicher Kristalle der Zusammensetzung $[CrHr_6]Cr(CN)_6 \cdot 7\,H_2O$, die ziemlich beständig sind; andererseits erhält man aus der Chloridlösung und $K_3Cr(CN)_6$ ein hellgrünes, unlösliches Kristallpulver, das 6-Harnstoff-Chromi-chromicyanid $[CrHr_6]Cr(CN)_6 \cdot 6\,H_2O$, das sich in der Zusammensetzung von den gelben Kristallen nur durch 1 Mol Wasser unterscheidet. Ob auch die gelbe Verbindung als Chromicyanid zu betrachten ist, steht noch nicht fest [596]).

$K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ geben mit den 6-Harnstoff-Chromisalzen die wenig löslichen Verbindungen $[CrHr_6]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 17\,H_2O$ und $[CrHr_6]Fe(CN)_6 \cdot 4\,H_2O$, die in Nadeln kristallisieren.

Rhodanid $[CrHr_6](SCN)_3$, aus dem Chlorid und CNS'-ionen, bildet leicht lösliche Nadeln.

Molares Leitvermögen μ bei 25°:

v =	125	250	500	1000 l/Mol
μ_{25^0} =	269,6	295,7	310,1	325,5 rec. S.-E.

Es schmilzt bei 90° unter Bildung von blaßrotem $[CrHr_6][Cr(CNS)_6]$, das sich auch aus heißen Lösungen amorph absetzt. (Werner und Kalkmann[596]).

Hydroxyd $[CrHr_6](OH)_3$ (?) ist in der stark alkalischen Lösung enthalten, die aus der 6-Harnstoff-Chromibichromatlösung und Bleihydroxyd entsteht; es ist daraus durch Alkohol fällbar (Sell[569]). Werner und Kalkmann[596]) erhielten es aus dem Chlorid und Natriumhydroxyd durch Fällung mit Alkohol als amorphen, luftbeständigen Niederschlag, der nach dem Aus-

fällen in Wasser nicht wieder löslich ist. Das Hydroxyd gibt mit Säuren die entsprechenden Salze.

Polysulfid bildet sich als amorpher, dunkelgrüner Niederschlag aus dem Chlorid und Ammoniumpolysulfid[596]).

Perchlorat $[CrHr_6](ClO_4)_3$, aus dem Chlorid und $NaClO_4$, ist in der Kälte wenig löslich (Barbieri[1286]).

Sulfat $[CrHr_6]_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ wird dargestellt aus dem Chlorid und Ag_2SO_4; es bildet kurze Prismen. Bei der Umsetzung der Chloridlösung mit löslichen Sulfaten entsteht $[CrHr_6]ClSO_4 \cdot 2\,H_2O$, das durch weitere Schwefelsäure in das saure Sulfat[576, 596]) $[CrHr_6]H(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ übergeht, das Nadeln bildet. Aus schwefelsauren 6-Harnstoffchromisalzlösungen fällt Brom-Kaliumbromid ein Sulfat-Perbromid $[CrHr_6](SO_4)Br \cdot Br_2$ und Jod-Kaliumjodid ein Sulfat-Perjodid $[CrHr_6](SO_4)J \cdot J_2$ als sehr wenig lösliche Niederschläge[569, 576]).

Persulfat $[CrHr_6]_2(S_2O_8)_3$, grüne Kristalle (Barbieri[1135]).

Nitrit $[CrHr_6](NO_2)_3$, aus Chlorid und $NaNO_2$ oder N_2O_3, ist leicht wasserlöslich. Molares Leitvermögen μ bei 25° (Werner und Kalkmann[596]):

$v =$	125	250	500	1000 l/Mol
$\mu_{250} =$	269,7	291,2	307,7	324,2 rec. S.-E.

Nitrat $[CrHr_6](NO_3)_3$, aus Chlorid und $AgNO_3$, bildet grüne Prismen (Messungen von Sell[576]).

Chromat $[CrHr_6]_2(CrO_4)_3 \cdot 4\,H_2O$ kristallisiert aus der neutralisierten Bichromatlösung in wenig löslichen Nadeln. Das Bichromat $[CrHr_6]_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 3\,H_2O$ wird wegen seiner geringen Löslichkeit leicht durch doppelte Umsetzung und als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Chlorids erhalten (vgl. oben)[569, 576]).

Permanganat $[CrHr_6](MnO_4)_3$, aus dem Chlorid und $KMnO_4$, ist violett, wenig in Wasser löslich[596]).

Oxalat ist nicht bekannt, da bei der doppelten Umsetzung des 6-Harnstoff-Chromiacetates mit Ammoniumoxalat die sehr wenig löslichen, dunklen Kristalle von $[CrHr_6][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 2\,H_2O$ entstehen, während Sell aus Chloridlösung und Silberoxalat Kristalle derselben Zusammensetzung aber mit $29\,H_2O$ erhielt. Die Kristalle der beiden letzten Verbindungen sind von Sell[576]) gemessen worden.

5-Ammin-1-Aquo-Chromisalze (Roseochromisalze) $\left[Cr\begin{matrix}H_2O\\Am_5\end{matrix}\right]R_3$.

Entdeckt wurde dieser Ammintypus, von dem nur Ammoniakverbindungen bekannt sind, von Jörgensen[565]); seine genauere Untersuchung verdanken wir Christensen[566]).

Zur Darstellung der Roseochromisalze verreibt man 5 g Chlorpurpureochromichlorid (S. 231) etwa 4 Minuten mit dem feuchten Silberoxyd aus 20 g Silbernitrat, filtriert die tiefrote Lösung von Roseochromihydroxyd, neutralisiert sie mit der Säure des darzustellenden Salzes, und läßt die Lösung möglichst schnell verdunsten. Die sämtlichen Arbeiten müssen unter Ausschluß von Licht vorgenommen werden[566]). Roseosalze entstehen auch, wenn man das zur Bereitung der Luteosalze dienende Reaktionsgemisch (s. S. 211) ohne Kühlung der Oxydation durch Wasserzersetzung überläßt (Jörgensen[572, 574])); ferner in Lösung durch Erwärmen schwachsaurer Rhodo- und Erythrosalzlösungen (S. 277) (Jörgensen[572])), auch durch Erhitzen von

Chlorpurpureochromichlorid mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser*) (Christensen [568]), Werner und Surber [1324]), Dubsky [1327])). Die wenig löslichen Salze sind leicht durch doppelte Umsetzung zu erhalten.

Von den 6-Amminchromisalzen leiten sich die Roseosalze durch Ersatz eines Ammins durch 1 H_2O ab; sie enthalten also den dreiwertigen Rest $\left[Cr\begin{smallmatrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]$, der in Lösung das entsprechende Ion liefert. Sämtliche Säurereste sind ionisierbar, was ihr vollständiger und leichter Austausch erkennen läßt.

Zwischen Luteo- und Roseochromisalzen herrscht eine weitgehende Analogie, die sich auch über die Luteo- und Roseokobalt- und die Roseorhodiumverbindungen erstreckt, und sich nicht nur auf Zusammensetzung und Bildung, sondern auch auf Kristallform, Glanz, Löslichkeit und chemische Umwandlungen bezieht.

Die Roseochromisalze sind durchweg gelb-orange gefärbt und weniger beständig als die Luteosalze; besonders im Licht und beim Erwärmen zersetzen sie sich, aber auch im Dunkeln sind sie zum Teil nicht haltbar. In Wasser sind die Roseosalze durchweg leichter löslich als die Luteosalze, doch zeigen auch sie, wie jene, Neigung zur Bildung wenig löslicher Verbindungen mit zwei sauren Resten, besonders mit Platin- und Mercurichlorid. Aus verschiedenen Roseosalzen entstehen deswegen mit den bei den Luteosalzen genannten Fällungsmitteln vielfach nicht identische Niederschläge, indem ein Teil des ursprünglichen Säurerestes in die neue Verbindung übergeht.

Als charakteristische Reaktionen des Roseochromiions können die Fällungen mit $Fe^{III}(CN)_6'''$ und einer Mischung von $H_2PtCl_6 + MgSO_4$, die das Ferricyanid und das Sulfatoplatochlorid ergeben, betrachtet werden. Abweichend von den Luteosalzen liefert Natriumpyrophosphat kein schwerlösliches Pyrophosphat. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Luteo- und Roseochromisalzen besteht darin, daß jene von Ammoniakflüssigkeit zersetzt werden, während diese sich darin unter Bildung „basischer Roseosalze“ lösen (Jörgensen [572], [573])). Pfeiffer und Werner haben nachgewiesen, daß diese „basischen Roseosalze“ als $\left[Cr\begin{smallmatrix}OH\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]R_2$ zu formulieren sind (s. S. 238).

Von den Umwandlungen der Roseosalze ist erwähnenswert der Übergang in Purpureoverbindungen, der durch die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren sehr leicht beim Chlorid in der Kälte, weniger leicht beim Bromid und noch schwieriger beim Jodid stattfindet, indem Wasser austritt und ein negativer Rest seine Ionisationsfähigkeit verliert. (Vgl. S. 228.)

Chlorid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$, dargestellt wie oben beschrieben, ist sehr zersetzlich, gibt in konzentrierter Lösung mit Mercurichlorid gelbrotes, wenig lösliches $[Cr(H_2O)(NH_3)_5](HgCl_3)_3 \cdot H_2O$ [566]).

Bromid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Br_3$ ist ziemlich beständig, leicht löslich; liefert mit $PtBr_6''$ rotbraunes $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Br(PtBr_6) \cdot H_2O$, in konzentrierter Lösung mit CrO_4'' Bromid-Chromat $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Br(CrO_4)$ **); auch das Oxalat-Platinbromid scheint zu existieren [566], [572]).

*) Über Gleichgewicht und Kinetik der Reaktion:

$$\left(Cr\begin{smallmatrix}Cl\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \left(Cr\begin{smallmatrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right)Cl_3$$

siehe weiter unten S. 228.

**) Formel nicht sicher gestellt.

Jodid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]J_3$ ist beständig und leicht löslich [566]).

Sulfat $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ bildet quadratische Prismen, ist leicht löslich und sehr zersetzlich; mit $PtCl_6''$ liefert es, selbst in sehr verdünnter Lösung, das Sulfat-Platinchlorid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]_2(SO_4)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ in goldglänzenden Kristallen; mit $PtBr_6''$ entsteht Sulfat-Platinbromid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]_2(SO_4)_2PtBr_6$. Die beiden letzterwähnten, sehr wenig löslichen Verbindungen entstehen aus allen Roseosalzen bei Zusatz von $PtCl_6''$ oder $PtBr_6''$ und Magnesiumsulfat [566, 575]).

Dithionat $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]S_2O_6 \cdot 2H_2O$ erhielt Dubsky [1327]) aus dem „basischen Roseochromidithionat", das später als Hydroxoverbindung erkannt wurde (S. 238), durch Essigsäure oder Essigsäureanhydrid in bräunlichgelben Kristallen; es wird durch Ammoniak wieder in die erwähnte Hydroxoverbindung zurückverwandelt.

Nitrat $[Cr(H_2O)(NH_3)_5](NO_3)_3$ wird nach Werner und Surber [1324]) in guter Ausbeute erhalten, wenn man 50 g Chlorpurpureochlorid in 800 ccm Wasser und 6 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,41 löst, auf Eis stehen läßt, filtriert, mit 300 ccm Salpetersäure versetzt und wieder auf Eis stellt, worauf Kristallisation eintritt. Es ist gelbrot, ziemlich leicht löslich [566]), gibt mit $PtCl_6''$ ein Nitrat-Platinchlorid [572]). Ein saures Nitrat $[Cr(H_2O)(NH_3)_5](NO_3)_3 \cdot HNO_3$ existiert gleichfalls [579]). Durch Oxalsäure wird das Nitrat in $[Cr(C_2O_4)(NH_3)_4]NO_3$, nicht aber in Oxalato-5-Ammoniak-Chromisalz übergeführt (Werner und Surber [1324])).

Ferricyanid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Fe(CN)_6$ ist gelbbraun, bei 100° beständig. Kobalticyanid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Co(CN)_6$ und Chromicyanid $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Cr(CN)_6$ sind chamoisfarben [566, 575]).

4-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $\left[Cr\begin{matrix}Am_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]R_3$

(Pfeiffer [616, 624])).

Von diesem Typus ist durch Pfeiffers Untersuchungen eine ganze Reihe Verbindungen bekannt geworden, die in ihrem Charakter den vorhergehenden Gruppen nahe stehen. Bemerkenswert ist, daß die hier mögliche räumliche Isomerie, deren Theorie eingehend auf S. 245 besprochen wird, bei den Äthylendiaminsalzen in allen Fällen zur Beobachtung kam.

Die Ammoniakverbindungen [616]) $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]R_3$

bilden sich durch Einwirkung starker Säuren auf 1-Hydroxo-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromidithionat, das seinerseits aus 1-Chlor-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid gewonnen wird.

Die 4-Ammoniak-2-Aquo-Chromisalze bilden orange- bis ziegelrote Kristalle oder Kristallpulver, die sich in Wasser sehr leicht orangefarbig lösen; die Reaktion der Lösung ist sauer, ein Zeichen dafür, daß der 4-Ammin-2-Aquo-Chromkomplex schwächer basisch ist, als 5- oder 6-Ammin-Chromihydroxyd. Die Anionen sind alle dissoziierbar; beim Aufbewahren tritt Wasserabspaltung ein unter Bildung von $[RCr(NH_3)_4(H_2O)]R_2$. Bemerkenswert ist das Auftreten eines sauren Nitrates, welches auch in den vorhergehenden Reihen vorhanden ist.

Das Chlorid $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ geht im Laufe der Zeit in $[Cr(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$ über und gibt mit Pyridin $[Cr(NH_3)_4(H_2O)(OH)]Cl_2$.

Das Bromid $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$ ist ziegelrot.

Saures Nitrat $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_4H$ entsteht aus $[Cr(NH_3)_4(H_2O)(OH)]S_2O_6$ und rauchender Salpetersäure; es erleidet analoge Umwandlungen wie das Chlorid (Nitrato-Nitrat).

Äthylendiaminverbindungen $\left[Cr\begin{smallmatrix}en_2\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]R_3$ [616, 620, 624].

Diese Verbindungsreihe besitzt besonderes theoretisches Interesse, weil ihre Glieder in zwei sterisch isomeren Formen (cis- und trans-Form) auftreten. Die Theorie dieser Isomerieart ist auf S. 245 gegeben. In diesem besonderen Falle sind nun mehrfach cis- und trans-Form nicht im strengsten Sinne isomer, da sie Unterschiede im Wassergehalt aufweisen. Während nämlich durchweg die trans-Salze den oben angegebenen normalen Wassergehalt haben, ist bei den meisten cis-Salzen die doppelte Anzahl Wassermolekeln vorhanden, und zwar im Kern gebunden, wo aber die Gruppe $(H_2O)_2$ nur eine Koordinationsstelle besetzt (Bisaquosalze). Diese Auffassung wird im wesentlichen dadurch begründet, daß bei Einführung von Halogen in den Kern je ein Atom für $2H_2O$ eintritt. (Vgl. auch S. 241.)

Zur Darstellung der Bromide geht man für die cis-Reihe von $\left[\begin{smallmatrix}en\\en\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}Br\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]Br_2$, für die trans-Reihe von $\left[\begin{smallmatrix}en\\Br\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}Br\\en\end{smallmatrix}\right]Br$ aus. Behandelt man deren wässerige Lösungen mit Pyridin, so erhält man die wenig löslichen Hydroxoverbindungen $\left[\begin{smallmatrix}en\\en\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}OH\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]Br_2$ bzw. $\left[\begin{smallmatrix}en\\H_2O\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}OH\\en\end{smallmatrix}\right]Br_2$ (s. S. 241 ff.), welche dann durch Bromwasserstoff in $\left[\begin{smallmatrix}en\\en\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}(H_2O)_2\\(H_2O)_2\end{smallmatrix}\right]Br_3$ bzw. $\left[\begin{smallmatrix}en\\H_2O\end{smallmatrix}Cr\begin{smallmatrix}H_2O\\en\end{smallmatrix}\right]Br_3$ übergehen*).

Durch doppelte Umsetzung, Einwirkung von Säuren u. dgl. sind in jeder Reihe die anderen Salze zu erhalten. Eine direkte Umwandlung von cis in trans wurde nicht beobachtet: trans-Chlorid geht nach längerer Zeit in wässeriger Lösung in cis-Chlorid über.

Die allgemeinen Eigenschaften der 2-Äthylendiamin-2-Aquo-(Bisaquo)-Chromisalze ergeben sich aus der folgenden vergleichenden Tabelle über die isomeren Bromide (und Chloride), die als Typus dienen können.

Für die Konstitution dieser Verbindungen ist die Tatsache wichtig, daß alle Anionen dissoziierbar sind. Die Zuordnung der einzelnen Salze nach Bildung, physikalischen Eigenschaften und Umwandlungen zur cis- oder trans-Reihe führt überall zu widerspruchslosen Ergebnissen.

Die Beziehungen dieser Salze zu anderen Chromamminen ergeben sich am übersichtlichsten aus der folgenden Tabelle:

---

*) Die letzte Reaktion ist in beiden Reihen durch Pyridin umkehrbar; es bestehen also sehr enge (Gleichgewichts-)Beziehungen zwischen $[Cren_2(H_2O)_4]$ und $[Cren_2(H_2O)_2OH]$. Vgl. S. 241 ff.

	cis-Form $\left[en_2 Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ H_4O_2 \end{matrix}\right]Br_3$	trans-Form $\left[\begin{matrix} en \\ H_4O_2 \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ en \end{matrix}\right]Br_3$ *)
Farbe und Kristallform	rotorange, Tafeln	bräunlich-orange, Nadeln
Verhalten gegen Alkohol und über P_2O_5	bleibt unverändert	gibt $2H_2O$ ab
Löslichkeit	sehr leicht löslich; Lösung orange mit saurer Reaktion**)	sehr leicht löslich; Lösung orange mit saurer Reaktion**)
Verhalten der konz. wässerigen Lösung gegen KCNS	primär keine Reaktion	Niederschlag bräunlich-oranger Nadeln
„ $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$	glänzender, violettbrauner Niederschlag	primär keine Reaktion
„ KJ	kein Niederschlag	Niederschlag fleischfarbener Blättchen
„ Pyridin	bordeauxrote, kompakte Kristalle (s. oben)***)	fleischfarbige Blättchen (s. oben)***)
beim Eindampfen mit HBr	violetter Rückstand cis-$[Cr\,en_2Br_2]Br$	grüner Rückstand trans-$[Cr\,en_2Br_2]Br$
Verhalten der festen Bromide beim Erhitzen	„	Gemenge von grünem und violettem Salz (cis- und trans-Dibromobromid)
	cis-Chlorid	trans-Chlorid
Verhalten der konz. wässerigen Lösung gegen HNO_3	kein Niederschlag	braunorange flache Nadeln (Nitrat)
beim Eindampfen mit HCl	violetter Rückstand	graugrüner Rückstand von trans-$[Cr\,en_2Cl_2]Cl$

*) In allen chemischen Eigenschaften ist hiermit die wasserärmere Form (s. unten) identisch.

**) Infolge Hydrolyse zu Hydroxo-Aquo-Chromibromid (s. S. 242).

***) $[Cr\,en_2(OH)(H_2O)_2]R_2$.

Im einzelnen seien noch angeführt:

Rotorange 2-Äthylendiamin-2-Bisaquo(Aquo)-Chromisalze $\left[\begin{matrix} en \\ en \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ H_4O_2 \end{matrix}\right]R_3$ (Cis-Verbindungen) (Pfeiffer[624]).

Chlorid $\left[\begin{matrix} en \\ en \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ H_4O_2 \end{matrix}\right]Cl_3$ aus cis-Hydroxo-Aquodithionat mit konzentrierter Salzsäure.

Bromid $\left[\begin{matrix} en \\ en \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ H_4O_2 \end{matrix}\right]Br_3$.

Chromirhodanid $\left[\begin{matrix} en \\ en \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ H_4O_2 \end{matrix}\right][Cr(SCN)_6] \cdot H_2O$, erdbeerfarbiges Pulver.

Chromioxalat $\left[\begin{matrix} en \\ en \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_4O_2 \\ H_4O_2 \end{matrix}\right][Cr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$, violettbraune Blättchen, isomer mit $[en_2Cr(C_2O_4)][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (S. 259).

Bräunlich-orange 2-Äthylendiamin-2-Aquo(Bisaquo)-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_2O\\en\end{matrix}\right]R_3$ (Trans-Verbindungen) (Pfeiffer[624]).

Chlorid $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_2O\\en\end{matrix}\right]Cl_3$, aus trans-$[Cren_2(H_2O)(OH)]Br_2$ und Salzsäure.

Bromid $\left[\begin{matrix}en\\H_2O\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_2O\\en\end{matrix}\right]Br_3$*) und $\left[\begin{matrix}en\\(H_2O)_2\end{matrix}Cr\begin{matrix}(H_2O)_2\\en\end{matrix}\right]Br_3$. Bei der Darstellung (s. oben) entsteht zuerst Bisaquosalz, das einzige dieser Reihe; dies geht durch wasserentziehende Mittel in die Aquoverbindung über.

3-Ammin-3-Aquo-Chromisalze $\left[Cr\begin{matrix}Am_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]R_3$ (Werner[615]).

Die bisher von diesem Typus bekannten wenigen Ammoniakverbindungen schließen sich in ihrem Verhalten den ammoniakreicheren Amminen an, zeigen also noch nicht wie die wasserreicheren den Charakter von Metallsalzhydraten.

3-Ammoniak-3-Aquo-Chromisalze $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]R_3$[615, 1165]. Bei der Behandlung einer 2-Chloro-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalzlösung (S. 259) mit einem Pyridin-Wassergemisch entsteht eine dunkelrote (violettbraune[1165]) Flüssigkeit, aus der Kaliumjodid das unten beschriebene basische Jodid dieser Reihe ausfällt, das durch Säuren leicht in normale Salze übergeführt werden kann.

Chlorid $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$, aus dem Jodid durch HCl (Werner[1165]) oder nach Riesenfeld und Seemann[629]) bei Einleiten von HCl in eine Lösung von $CrO_4 \cdot 3NH_3$ (s. S. 423) in kalter verdünnter Salzsäure, bildet blaßrote Nadeln. Die rote Lösung nimmt durch überschüssige HCl leicht violette oder grüne Farbe an, worauf sich $[Cl_2Cr(NH_3)_3(H_2O)]Cl$ in Lösung befindet. Konzentrierte Salpetersäure liefert $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_2NO_3$, zinnoberrote Kristalle[629, 1165]).

Bromid $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]Br_3$ entsteht aus dem basischen Jodid durch Bromwasserstoff als blaßrotes, grobes Kristallpulver, das sich in Wasser mit karmoisinroter Farbe löst. Alles Brom ist durch Ag^+ fällbar. Es geht durch Bromwasserstoff in 2-Bromo-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromibromid über.

Basisches Jodid $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]\begin{matrix}OH\\J_2\end{matrix}$**), dargestellt wie oben, ist blaurot und mit blaßroter Farbe in Wasser löslich; analog den basischen Verbindungen der ammoniakreicheren Ammine gibt es mit Chlorwasserstoff leicht das normale Chlorid.

Perchlorat $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3$, aus dem Chlorid und Perchlorsäure; blaßrote blättrige Kristalle, sehr hygroskopisch, auch in Alkohol löslich[1165]).

2-Ammin-4-Aquo-Chromisalze $\left[Cr\begin{matrix}Am_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]R_3$.

Von diesem Verbindungstypus sind bisher 2 Reihen bekannt; die eine, von Werner und Klien[597]) untersuchte, enthält Ammoniak, die andere, welche Pfeiffer[598]) eingehend beschrieben hat, Pyridin. Von den ammin-reicheren, vorher besprochenen Verbindungen sind diese dadurch unterschie-

*) Isomer mit $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}(H_2O)_2\\Br\end{matrix}\right]Br_2$ (S. 241).

**) Wird neuerdings als $\left[\begin{matrix}OH\\Cr(H_2O)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]J_2$ formuliert; Pfeiffer in Gmelin-Kraut, VII. Aufl., III, 1, 528.

den, daß sie sich in ihren Eigenschaften sehr den reinen Aquoverbindungen (z. B. $Cr(OH_2)_6Cl_3$) nähern. Dies zeigt sich z. B. in der stark sauren Reaktion ihrer Lösungen, in der leichten Bildung unlöslicher basischer Salze, sowie besonders auch darin, daß die Hydroxyde $\left[Cr\begin{matrix}Am_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right](OH)_3$ wasserunlösliche, dem Chromihydroxyd ähnliche Stoffe sind, die in keiner Weise mehr an die alkaliähnlichen, leicht wasserlöslichen Luteo- und Roseochromihydroxyde erinnern. In wässeriger Lösung ist ein dreiwertiges Kation $\left[Cr\begin{matrix}Am_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]\cdots$ vorhanden, da alle Säurereste ihre Ionenreaktionen zeigen und leicht austauschbar sind.

Ammoniakverbindungen $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]R_3$

(Werner und Klien[597]), Werner und Dubsky[622]), Dubsky[1327])).

Zur Darstellung dieser Verbindungen ist ein weitläufiger Weg erforderlich. Bei intensiver Oxydation von Reinickes Salz $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(CNS)_4\end{matrix}\right]NH_4$ (s. S. 269) mit Brom (Arbeitsvorschrift[622])), werden die SCN-Reste völlig vernichtet*) und es bildet sich zuerst eine violette, dann eine grüne Lösung, aus der ein Gemisch von Ammoniumbromid und 2-Bromo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid kristallisiert, von denen letztes durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Bromwasserstoff rein zu erhalten ist. (Chlor wirkt in ganz analoger Weise.) Wird nun die konzentrierte Lösung des Bromobromides vorsichtig mit Ammoniak oder Pyridin versetzt, so fällt ein hellila kristallinischer Niederschlag von 2-Hydroxo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid aus, der früher[507]) als ein „basisches" Salz $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]\begin{matrix}O\\Br\end{matrix}$ betrachtet wurde Er dient als Ausgangsstoff für alle anderen Salze dieser Reihe. Mit Säuren liefert nämlich das 2-Hydroxobromid die entsprechenden Neutralsalze des 2-Ammoniak-4-Aquo-Chromirestes, die durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder Pyridin zur konzentrierten wässerigen Lösung wieder in basische Salze, nämlich die 2-Hydroxo-2-Ammoniak-2-Aquosalze übergehen (S. 263).

Die 2-Ammoniak-4-Aquo-Chromisalze sind rotviolett, kristallisieren gut und sind sehr leicht in Wasser löslich. Die violetten 2-Hydroxoverbindungen sind wasserunlöslich.

Die Beständigkeit dieser Verbindungsreihe ist nicht sehr groß, denn schon beim längeren Aufbewahren werden sie grün und gehen dabei in 2-Acido-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromisalze über (s. S. 261); auch in Lösung tritt in kurzer Zeit unter Grünfärbung Zerfall ein[597]).

Chlorid $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]Cl_3$ entsteht aus 2-Hydroxo-2-Ammoniak-2-Aquochromibromid und konzentrierter Salzsäure. Die konzentrierte Lösung gibt bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak oder Pyridin das 2-Hydroxochlorid $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$.

Bromid $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]Br_3$, aus dem 2-Hydroxobromid $[Cr(OH)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]Br$ und Bromwasserstoff, ist sehr hygroskopisch und leicht in Alkohol löslich.

*) Diese vollständige Oxydation findet nur bei Rhodanatoresten (S an Metall gebunden) statt, während Isorhodanatoverbindungen Ammoniak liefern.

Hydroxyd $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4](OH)_3 \cdot H_2O$ entsteht in einer Sulfatlösung durch überschüssiges Ammoniak oder Pyridin als violettes Kristallpulver, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich.

Sulfat $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]_2(SO_4)_3$, aus 2-Hydroxobromid und Schwefelsäure, ist sehr hygroskopisch. Als „basisches Sulfat" galt früher 1-Hydroxo-2-Ammoniak-3-Aquo-Chromisulfat (s. S. 244).

Zur Ergänzung s. 2-Hydroxo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromisalze S. 263.

Pyridinverbindungen $\left[Cr\begin{matrix}Py_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]R_3$ (Pfeiffer[598, 610, 611]).

Ähnlich wie bei den Ammoniakverbindungen dient auch hier als Ausgangsstoff ein „basisches" Salz, das 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromichlorid (s. S. 262). Dies erhält man durch Lösen von dunkelgrünem Chromichlorid (75 g) (oder dessen Pyridindoppelsalz) in 200 ccm Pyridin und Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 500 ccm (Pfeiffer[605]). Zur Reinigung wird die Verbindung in Salzsäure gelöst und mit Pyridin wieder gefällt. Das basische Chlorid entsteht auch beim Erwärmen von $CrCl_3Py_3$ mit 10 proz. Äthylendiamin.

Aus dem 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromichlorid erhält man durch starke Säuren die neutralen 2-Pyridin-4-Aquo-Chromisalze, indem die intraradikalen Hydroxylgruppen H· addieren. Diese Neutralsalze sind durch Pyridin oder Ammoniak (oder auch durch Alkohol) wieder in die 2-Hydroxosalze überführbar (s. S. 262).

Die neutralen 2-Pyridin-4-Aquo-Chromisalze sind wasserhaltig rot, wasserfrei violett, gut kristallisiert und durchweg stark in Wasser löslich; auch in Methyl- und Äthylalkohol lösen sie sich. Beim Erwärmen verlieren sie Pyridin. Die Lösungen sind in der Kälte längere Zeit haltbar, zersetzen sich aber beim Erwärmen.

Die „basischen" Salze sind graugrün, kristallinisch und wenig löslich. Sie sind jedoch nicht als echte basische Salze $[(H_2O)CrPy_{24}](OH)_2R$ des 2-Pyridin-4-Aquo-Chromikomplexes zu betrachten, sondern als normale Salze des einwertigen 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromikomplexes $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]^{\cdot}$ oder des zweiwertigen 1-Hydroxo-2-Pyridin-3-Aquo-Chromikomplexes $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3]^{\cdot\cdot}$, die sich beide von jenem durch Wasseraustritt ableiten (Pfeiffer[598, 619]). Eine Übersicht über die genetischen Zusammenhänge der 2-Pyridin-4-Aquoverbindungen mit den Hydroxo-2-Pyridinsalzen und den 2-Acido-2-Pyridin-2-Aquosalzen siehe bei Pfeiffer[610, 619].

Chlorid $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$, dargestellt wie oben, geht an der Luft oder über Kaliumhydroxyd unter Chlorwasserstoffabspaltung in weißgraues 1-Hydroxo-2-Pyridin-3-Aquo-Chromichlorid $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3]Cl_2$ über, das mit Salzsäure wieder normales Chlorid gibt[598]. Durch Erhitzen in geschlossenem Gefäß entsteht $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$ neben dem isomeren $[Cl_3CrPy_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (s. S. 261 u. 266).

Bromid $[CrPy_2(H_2O)_4]Br_3 \cdot 2H_2O$, aus den Chloriden durch starke Bromwasserstoffsäure, gibt über Phosphorpentoxyd $2H_2O$ ab, verliert jedoch über Alkali viel langsamer HBr als das Chlorid HCl. Mit Ammoniak oder Pyridin entsteht $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]Br$. Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf 80 bis 85° geht es in das isomere grüne $[Br_2CrPy_2(H_2O)_2]Br \cdot 4H_2O$ über (s. S. 262).

Nitrat $[CrPy_2(H_2O)_4](NO_3)_3$, aus 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chrominitrat und Salpetersäure, bildet rote, sehr zerfließliche Blättchen[619]).

Sulfat. Aus dem „basischen" Chlorid und Schwefelsäure entsteht ein saures Sulfat $[CrPy_2(H_2O)_4]SO_4(SO_4H)\cdot 2H_2O$, das an der Luft unveränderlich, in absolutem Alkohol unlöslich ist. Aus der mit Alkohol versetzten konzentrierten wässerigen Lösung kristallisiert neutrales Sulfat $[CrPy_2(H_2O)_4]_2(SO_4)_3\cdot 3H_2O$ in kompakten violetten Kristallen, die auch über P_2O_5 kein Wasser verlieren. Aus der verdünnten Lösung des sauren Sulfates fällt dagegen sowohl Alkohol, wie Ammoniak oder Pyridin das 1-Hydroxo-2-Pyridin-3-Aquo-Chromisulfat $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3]SO_4$, das in viel Wasser löslich ist und durch Überschuß an Ammoniak in 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromisulfat übergeht. Die Reihenfolge der Reaktionen ist umkehrbar.

Chromicyanid $[CrPy_2(H_2O)_4]Cr(CN)_6\cdot 2H_2O$ entsteht aus normalem Chlorid mit $K_3Cr(CN)_6$ in sehr wenig wasserlöslichen Blättchen. Ähnliche Fällungen entstehen mit $K_3Cr(CNS)_6$ (violettrot), $K_3Co(CN)_6$ (rosenrot), $K_3Fe(CN)_6$ (dunkelgelb), $K_4Fe(CN)_6$ (braungelb).

6-Aquo-Chromisalze $[Cr(H_2O)_6]R_3$.

Hierher gehören alle bereits oben beschriebenen violetten Chromisalze und Doppelsalze, in denen — nach Werner — der Komplex $[Cr(H_2O)_6]\cdots$ enthalten ist.

II. Salze der zweiwertigen Kationen $\left[Cr\begin{smallmatrix}R\\X_5\end{smallmatrix}\right]\cdot\cdot$

Durch Austritt einer Amminmolekel aus den 6-Ammin-Chromisalzen entstehen Stoffe der empirischen Zusammensetzung CrX_5R_3, deren charakteristischer Unterschied gegenüber jenen darin besteht, daß von den vorhandenen drei sauren Resten nur noch zwei als Anionen fungieren, während der dritte dem Radikal selbst angehört und nicht mehr dissoziierbar ist. Demnach werden z. B. aus den Halogeniden durch Silber in der Kälte nur zwei Drittel des Gesamthalogens gefällt, der Rest erst in der Hitze, und bei einfachen Umsetzungsreaktionen werden nur zwei saure Reste ausgetauscht, während der dritte nur durch stärker wirkende Reagentien ersetzbar ist. Der eine Säurerest hat also „Funktionswechsel" erlitten.

Den verschiedenen intraradikalen Säureresten R entsprechen nun ebensoviele verschiedene Radikale $[CrRX_5]$, wodurch eine erhebliche Mannigfaltigkeit hervorgebracht wird. Außerdem können natürlich als Ammin X in die Molekel Ammoniak, substituierte Amine und Wasser eintreten, wie auch bei den anderen Reihen. Genauer kennt man bisher allerdings nur die Verbindungen $\left[Cr\begin{smallmatrix}R\\(NH_3)_5\end{smallmatrix}\right]R_2$ und $\left|Cr\begin{smallmatrix}R\\H_2O\\(NH_3)_4\end{smallmatrix}\right|R_2$; zu den letzten gehören die zuerst von Frémy entdeckten und von Cleve näher untersuchten Chromammine.

Die für Luteo- und Roseo-Salze charakteristischen Verbindungen mit zwei verschiedenen Anionen fehlen hier.

1-Acido-5-Ammin-Chromisalze (Purpureochromisalze) $\left[Cr\begin{smallmatrix}R\\Am_5\end{smallmatrix}\right]R_2$.

Bisher sind von dieser Verbindungsreihe vorwiegend solche Stoffe be-

schrieben worden, in denen als Ammin Ammoniak vorhanden ist. Als intraradikale Säurereste sind zu nennen Cl, Br, J, CNS, NO_3, NO_2, OH*). Da jeder dieser Reste dem Komplex $[CrRAm_5]^{\cdot\cdot}$ ein besonderes Gepräge verleiht, ist es am zweckmäßigsten, die Verbindungen nach diesen nicht-dissoziierenden Säureresten einzuteilen.

Die Chloro-, Bromo- und Jodo-5-Ammin-Chromisalze weisen große Ähnlichkeit miteinander auf, während die anderen in bezug auf Farbe, Löslichkeit, Stabilität und Ionenreaktionen sowohl von diesen, als auch voneinander sehr verschieden sind. Allen gemeinsam ist jedoch die nahe Beziehung zu den Roseochromisalzen, aus denen sie durch Einwirkung der betreffenden Säuren oder auf trockenem Wege entstehen, und in die sie in wässeriger Lösung übergehen. Die Reaktion

$$\left[Cr^{H_2O}_{(NH_3)_5}\right]R_3 \rightleftarrows \left[Cr^{R}_{(NH_3)_5}\right]R_2 + H_2O$$

ist demnach umkehrbar und vollzieht sich — unter Funktionswechsel eines Säurerestes — dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne; in verdünnten Lösungen scheint sie praktisch vollständig von rechts nach links zu verlaufen. Geschwindigkeit der Umwandlung und Lage des Gleichgewichtes ist in hohem Maße von der Natur der sauren Reste abhängig.

Sowohl über die erwähnte Analogie, wie auch über die Umwandlung der Acido-5-Ammoniakverbindungen in Roseosalze geben die Messungen des molaren Leitvermögens von Werner und Miolati [586]) Auskunft:

Molares Leitvermögen bei 25° in rec. S.-E.

l/Mol	$\left[Cr^{Cl}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2$		$\left[Cr^{Br}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2$		$\left[Cr^{J}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2$		$\left[Cr^{NO_2}_{(NH_3)_5}\right]Cl_2$
	Frische Lösung	Nach 48 Stunden	Frische Lösung	Nach 24 Stunden	Frische Lösung	Nach 24 Stunden	Frische Lösung
125	221,7	307,1	235,7	326,3	257,7	347,0	221,0
250	239,0	320,8	257,5	347,0	264,3	373,7	239,3
500	250,5	343,4	270,6	369,9	288,2	395,8	252,0
1000	260,2	366,9	280,1	389,2	313,8	404,7	261,0
2000	269,9	383,4	283,6	406,0	332,4	431,6	271,6

In den frischen Lösungen ist also das Leitvermögen bei allen Salzen von ungefähr gleicher Größe. Es ist aber nicht konstant, sondern nimmt mit der Zeit zu, entsprechend der Umwandlung in die vierionigen Roseosalze, deren Leitvermögen — nach Analogie mit den Kobaltroseosalzen — für $v = 1000$ bei etwa 400 liegen muß. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt von der Chloro- bis zur Jodoreihe stark zu, was mit den chemischen Erfahrungen übereinstimmt. In der letzten ist sie so groß, daß man sehr wechselnde Werte für das Leitvermögen erhält, von denen die kleinsten hier angeführt sind. Folgende Zahlen zeigen die Umwandlungsgeschwindigkeit beim Jodo-5-Ammoniak-Chromichlorid [586]):

*) Versuche zur Gewinnung von Oxalato-5-Ammin-Chromisalzen sind ohne Erfolg geblieben (Werner[1324]).

v = 125	Erste Messung:	232,5
	nach 5 Min.	266,3
	„ 15 „	280,8
	„ 30 „	295,9
	„ 60 „	302,1.

Die Kinetik derselben Umwandlung beim Chlorochlorid

$$[ClCr(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O \rightarrow [Cr(NH_3)_5H_2O]Cl_3$$

ist von Freundlich und Pape[1326]) nach einem eigenartigen Verfahren gemessen worden; sie benutzten nämlich die koagulierende Wirkung von Purpureo- und Roseo-Chromichlorid (die wegen der verschiedenen Wertigkeit der Ionen recht verschieden ist) auf ein Arsensulfid-Hydrosol, um die relativen Mengen der Chromiammine in einer sich umwandelnden Lösung zu bestimmen. Zuerst wurde mit Lösungsgemischen von bekanntem Gehalt an Purpureo- und Roseo-Salz (Summe der Chromisalze konstant = 6,158 Millimole/l) eine Eichkurve hergestellt, indem man an jeder Lösung durch systematisches Probieren die Grenzverdünnung ermittelte, die gerade noch ausreichte, um ein bestimmtes As_2S_3-Sol (etwa 1 g/l) noch innerhalb 10 Min. auszuflocken. Die graphische Darstellung der Grenzverdünnungen in Abhängigkeit von dem Verhältnis Purpureo- : Roseosalz ergab eine gerade Linie. Wenn nun von den in Umwandlung begriffenen Purpureosalzlösungen gleichfalls die Verdünnungsgrenze der Fällungswirkung ermittelt wurde, so ließen sich mit Hilfe der Eichkurve die jeweilig vorhandenen relativen Mengen an Purpureo- und Roseosalz bestimmen. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Umwandlung bei verschiedenen Temperaturen.

Zeit seit Beginn des Versuches (t)		0	60	120	180	240 Min.
Noch vorhandene Menge Purpureosalz (g/l) bei	25°	6,158	6,03	5,82	5,54	—
	30,3°	6,158	5,79	5,42	5,11	4,74
	35°	6,158	5,48	4,93	4,37	3,94

Zeit seit Beginn des Versuches (t)		300	480	1440	1740	2880 Min.	$K \cdot 10^3$ (Mittelwert)
Noch vorhandene Menge Purpureosalz (g/l) bei	25°	5,20	4,59	2,74	2,19	1,17	0,58
	30,3°	—	—	1,20			1,1
	35°	—	2,34	0			1,9

Die Berechnung dieser Zahlen nach der monomolekularen Gleichung $K = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P}$ ergibt die oben angeführten Konstanten K.

Es geht aus diesen Messungen hervor, daß die Umwandlung der Purpureo- in Roseosalze unter den angegebenen Bedingungen vollständig nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft.

Von Interesse ist es, daß durch den Eintritt des sauren Restes in das komplexe Radikal dessen alkali-ähnlicher Charakter nicht aufgehoben wird.

Chloro-5-Ammin-Chromisalze $[ClCrAm_5]R_2$ (Chloropurpureochromisalze).

Ammoniakverbindungen.

Das am leichtesten zugängliche Glied dieser Salzreihe, die von Jörgensen entdeckt und sehr eingehend beschrieben wurde[565]), ist das Chloro-

purpureochromichlorid $[ClCr(NH_3)_5]Cl_2$, das deswegen auch durchweg als Ausgangsstoff für alle anderen Salze benutzt wird. Zu diesem führen sehr verschiedenartige Wege.

1. Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei seinem Kochpunkte auf violettes Chromichlorid entsteht, neben Luteochromichlorid, als Hauptprodukt, besonders wenn das Ammoniak in der Wärme verdunstet, Chloropurpureochromichlorid, das vom Luteosalz auf Grund seiner viel geringeren Löslichkeit in Wasser getrennt werden kann. (Christensen [585]), Lang und Carson [602])).

2. Die blaue Lösung von Chromochlorid in stark chlorammoniumhaltigem Ammoniak*) wird bei Oxydation mit Luft karmoisinrot und scheidet zuerst Rhodosalz ab. Kocht man das ganze Gemisch dann mit viel starker Salzsäure, so bildet sich reichlich Chloropurpureochromichlorid, das von Ammoniumchlorid durch halbverdünnte Salzsäure befreit und sodann in Wasser mit wenig Schwefelsäure gelöst und durch konzentrierte Salzsäure wieder gefällt wird. Gleichzeitig entsteht Luteochromichlorid [565, 567]).

3. Gleichzeitig mit 1-Chloro-1-Aquo-4-Ammoniak-Chromichlorid bildet sich Chloropurpureochromichlorid beim Auflösen von Ammoniumchromichlorid in starkem Ammoniak und Kochen der Lösung mit überschüssiger gesättigter Salzsäure. Es scheidet sich ein Gemisch der beiden genannten Salze in roten Kristallen ab, die von Ammoniumchlorid durch halbverdünnte Salzsäure getrennt werden. Beim Ausziehen der roten Mischkristalle mit kaltem Wasser geht zuerst hauptsächlich die Aquoverbindung in Lösung; aus den letzten Filtraten wird Chloropurpureosalz rein durch Fällen mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder Mercurichlorid abgeschieden und durch Salzsäure in Chlorid verwandelt (Jörgensen [565])).

4. Beim Kochen von Roseo-, Rhodo-, Rhodoso-, Erythro- und Luteochromisalzen mit Salzsäure bildet sich Chloropurpureochromichlorid.

Aus dem Chlorid sind die anderen Chloropurpureosalze durch Zersetzung mit überschüssigen Säuren (Massenwirkung und Löslichkeitsverminderung) oder durch Fällung mit anderen Anionen leicht zu erhalten. Es müssen jedoch frische, kalt bereitete Lösungen verwendet werden (s. S. 229); auch sind die Salze schnell zu trocknen, weil sie in der Mutterlauge, besonders im Licht, leicht Zersetzung erfahren.

Die Chloro-5-Ammoniak-Chromisalze sind meist wasserfreie, gut kristallisierte, bei farblosem Anion karmin- bis violettrote, in Wasser meist recht wenig lösliche Stoffe, deren Kristallform unter dem Mikroskop gut erkennbar ist. Im trockenen Zustande sind sie ziemlich haltbar, einige sind lichtempfindlich. Ihre Lösungen jedoch zeigen besonders im Licht und beim Erwärmen erhebliche Neigung zu Umwandlungen, besonders leicht entstehen, wenn tiefergehende Zersetzungen vermieden werden, Roseoverbindungen, wie oben erörtert ist. Gegen Ammoniak ist diese Verbindungsklasse ziemlich beständig, auch Natriumhydroxyd wirkt nur langsam ein.

*) Nach Jörgensen [565]) bringt man wasserfreies $CrCl_2$ (25 g) in eine Lösung von 90 g Ammoniumchlorid in 500 ccm Ammoniak. Nach Christensen [567]) ist es zweckmäßiger, 50 g Kaliumbichromat mit Zink und Salzsäure in der bekannten Weise zu reduzieren und unter Luftabschluß in eine Lösung von 600 g Ammoniumchlorid in 1000 ccm Ammoniak (von der Dichte 0,9) einfließen zu lassen.

Wegen der geringen Löslichkeit der Chloropurpureosalze wird das Chloropurpureo-Ion durch viele Anionen ausgefällt, so erhält man z. B. kristallisierte Niederschläge mit überschüssigem Cl', Br', J', NO_3', $HgCl_3'$, $HgBr_3'$, HgJ_3', S_2O_6'', CrO_4'', Cr_2O_7'', C_2O_4'', Pikration. Als besonders charakteristische Reaktion kann die Fällung mit SiF_6'' und $PtCl_6''$ betrachtet werden, wodurch sich $[ClCr(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ von Luteo- und Roseochromi-Ion unterscheidet. Im Gegensatz zu den letzten wird Chloropurpureo-Ion nicht durch P_2O_7'''' und $Fe(CN)_6'''$ gefällt; ebensowenig durch CN', PO_4''', SO_4'', $AuCl_4'$. Ammoniumpolysulfid fällt nicht Chromhydroxyd, sondern ein komplexes Polysulfid.

Chlorid $[ClCr(NH_3)_5]Cl_2$, karminrote Oktaeder von der Dichte $d_{4^\circ}^{15,5^\circ} = 1{,}687$*), wird von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, gibt aber in der Hitze Sulfide [578]). Bei 16° lösen 100 g Wasser 0,65 g des Salzes (Kurnakow [587])). Salzsäure vermindert die Löslichkeit sehr stark, Schwefelsäure erhöht sie wegen Sulfat- oder Bisulfatbildung. Leitvermögen siehe Tabelle auf S. 228, Kinetik der Umwandlung in Roseosalz auf S. 229. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein rosafarbiges, lichtempfindliches, wenig lösliches Doppelsalz $[ClCr(NH_3)_5](HgCl_3)_2 \cdot HgCl_2$, das durch Salzsäure zerlegt wird. Mit $PtCl_6''$ entsteht chamoisbraunes, sehr wenig lösliches Chloroplatinat in Prismen $[ClCr(NH_3)_5]PtCl_6$ (Ionenreaktion [565])).

Bromid $[ClCr(NH_3)_5]Br_2$, aus Chlorid und Bromwasserstoffsäure, karminrote Oktaeder von der Dichte $d_{4^\circ}^{13,8^\circ} = 2{,}075$, leichter löslich als das Chlorid, liefert mit Kaliumquecksilberbromid ein rotviolettes, sehr wenig lösliches Doppelsalz $[ClCr(NH_3)_5]_4(HgBr_3)_8 \cdot HgBr_2$ [565]).

Jodid $[ClCr(NH_3)_5]J_2$, aus Chlorid und Kaliumjodid, gibt mit Kaliumquecksilberjodid $[ClCr(NH_3)_5](HgJ_3)_2$ in chamoisfarbenen Nadeln, das durch Wasser oder Salzsäure zersetzt wird. Ein zweites Jodmercurat $[ClCr(NH_3)_5]HgJ_4$ entsteht in wenig löslichen, lilaroten, rhombischen Tafeln, wenn eine mit Kaliumjodid versetzte Chloropurpureochloridlösung mit Kaliumquecksilberjodid behandelt wird [565]).

Polysulfid $[ClCr(NH_3)_5]S_5$, aus Chlorid und Ammoniumpolysulfid unter Alkoholzusatz, bildet rote, mussivgold-ähnliche, rhombische Tafeln. Es ist lichtempfindlich, in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter (orangegelb) löslich [565]).

Hydroxyd $[ClCr(NH_3)_5](OH)_2$ erhält man gelöst beim Schütteln einer Lösung des Purpureochlorides mit Silberoxyd. Das feste Chlorid dagegen gibt bei dieser Behandlung eine Lösung von Roseochromihydroxyd [565]).

Sulfat $[ClCr(NH_3)_5]SO_4 \cdot 2\,H_2O$, aus Carbonatlösung und Schwefelsäure, karminrote Prismen, ist ziemlich löslich in Wasser. Aus Chlorid und konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein saures Sulfat $[ClCr(NH_3)_5]_4SO_4(SO_4H)_6$ in Nadeln oder Prismen, welches leicht in Wasser löslich ist und mit einer Jod-Kaliumjodidlösung ein Perjodidsulfat zu liefern scheint [565]).

Dithionat $[ClCr(NH_3)_5]S_2O_6$, aus Chlorid und Natriumdithionat, karminrote Nadeln, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem leichter löslich [565]).

Nitrat $[ClCr(NH_3)_5](NO_3)_2$ wird aus schwach schwefelsaurer Lösung des Chlorids durch viel überschüssige Salpetersäure in Oktaedern ausgefällt.

*) Atommagnetismus von Cr in diesem Salz nach Wiedemann = 40,68.

Seine Dichte beträgt $d_{4^0}^{17,2^0} = 1{,}569$. Ein Teil des Salzes löst sich bei 17,5° in 71 Teilen Wasser[565]).

Chromat $[ClCr(NH_3)_5]CrO_4$, ziegelbraune rhombische Tafeln, ist wenig löslich[565]).

Silicofluorid $[ClCr(NH_3)_5]SiF_6$ wird als sehr wenig löslicher, kristallinischer, dunkelrosa Niederschlag aus allen Chloropurpureochromisalzlösungen in rhombischen Tafeln durch SiF_6'' gefällt (Ionenreaktion)[565]).

Ferrocyanid $[ClCr(NH_3)_5]_2Fe(CN)_6 \cdot 4H_2O$, aus Chlorid und Kaliumferrocyanid unter Alkoholzusatz, ist gelbrot[565]).

Carbonat entsteht in Lösung beim Verreiben des Chlorids mit Silbercarbonat. Die Lösung ist karminrot und reagiert alkalisch[565]).

Oxalat $[ClCr(NH_3)_5]C_2O_4$, aus Chlorid und Ammoniumoxalat, bildet karminrote, sehr wenig lösliche Prismen[565]).

Methylamin-Verbindungen.

Bei −10° wirkt Methylamin auf Chromichlorid unter Bildung einer rötlichen Masse ein, die nach Umkristallisieren aus Wasser die Zusammensetzung $CrCl_3 \cdot 5CH_3NH_2$ besitzt und als Chloro-5-Methylamin-Chromichlorid zu betrachten ist. Das Salz verliert bei 100° 1 Methylamin und wird bei 124° völlig zersetzt (Lang und Jolliffe[603])).

Äthylamin-Verbindungen.

Die Chloro-5-Äthylamin-Chromisalze sind eingehend von Mandal[1352, 1379]) untersucht worden. Äthylamin in Gasform reagiert mit violettem Chromichloridanhydrid nicht; die Einwirkung der flüssigen Base auf das Chlorid ist dagegen so heftig, daß sie durch starke Kühlung gemäßigt werden muß; es entsteht dabei in fast quantitativer Ausbeute Chloro-5-Äthylamin-Chromichlorid, das von etwas unverändertem $CrCl_3$ durch Auslaugen getrennt wird, worauf aus der Lösung das reine Salz auskristallisiert. Rohes oder gereinigtes Chlorid dienen als Ausgangsstoffe für die Darstellung aller anderen Salze.

Die Chloro-5-Äthylamin-Chromisalze sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den entsprechenden Ammoniakverbindungen ungemein ähnlich, so daß hier nur die auffälligen Unterschiede erwähnt zu werden brauchen. Die Löslichkeit der Äthylaminsalze ist größer als die der Ammoniaksalze; bei der Berührung mit Wasser geraten ihre Kristalle in eine heftige Drehbewegung. Die neutralen Lösungen zersetzen sich unter Abscheidung von $Cr(OH)_3$; saure Lösungen sind haltbar und liefern keine Roseosalze, sondern in der Hitze wahrscheinlich Acido-Aquo-4-Äthylamin-Chromisalze. Die Ionenreaktionen von $[CrClÄ_5]^{\cdot\cdot}$ (wobei $Ä = C_2H_5NH_2$) entsprechen — von geringen Löslichkeitsunterschieden der Niederschläge abgesehen — fast vollständig den oben angeführten Reaktionen der Chloro-Purpureosalze, doch geben NO_3', CrO_4'', SiF_6'' und C_2O_4'' keine Niederschläge; dagegen werden die Äthylaminverbindungen auch gefällt von $AuCl_4'$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]'$ (Reinickes Salz) und den komplexen Cyaniden von Fe^{III}, Cr^{III} und Co^{III}.

Chlorid $(CrClÄ_5)Cl_2$, violettrote Kristalle, doppeltbrechend, hat bei 18,5° die Dichte 1,250; bei 18,5° löst sich 1 Teil Salz in 9,35 Teilen Wasser; auch in Alkohol ist das Salz löslich. Bei 90° bis 100° tritt Zersetzung ein. Das molare Leitvermögen (μ) beträgt bei 25°:

l/Mol =	125	250	500	1250	2500	
$\mu_{25°}$ =	189	204	217	232	245	rec. Ohm.

Das Leitvermögen ist niedriger als bei der entsprechenden Ammoniakverbindung; es steigt mit der Zeit langsam an.

Die Lösung des Chlorids gibt mit $PtCl_6''$ das Chloroplatinat $(CrClÄ_5)PtCl_6 \cdot 2H_2O$, gelbbraune, sehr wenig lösliche Kristalle, mit $AuCl_4'$ das Chloraurat $(CrClÄ_5)(AuCl_4)_2$, gelbe Kristalle, wenig löslich in Wasser, stark in Alkohol. Aus konzentrierten Chloridlösungen fällt $HgCl_2$ rote Tafeln von $(CrClÄ_5)HgCl_4$; $SbCl_3$ fällt rote Nadeln von $(CrClÄ_5)SbCl_5$ und $BiCl_3$ gibt $(CrClÄ_5)_2BiCl_7$ (rot).

Bromid $(CrClÄ_5)Br_2$, aus dem Chlorid und HBr, Tafeln oder Blätter, ist etwas weniger löslich als das Chlorid. Seine Lösung liefert mit $PtBr_6''$ das Bromoplatinat $(CrClÄ_5)PtBr_6$, orange, wenig löslich; mit $HgBr_4''$ entsteht $(CrClÄ_5)HgBr_4$, doppeltbrechende Kristallnadeln.

Jodid $(CrClÄ_5)J_2$, aus dem Chlorid und KJ-Lösung, Kristallblätter, ist in Wasser leicht löslich. Mit HgJ_4'' gibt es verschiedene Verbindungen.

Pentasulfid $(CrClÄ_5)S_5$, aus dem Chlorid und einer mit Schwefel gesättigten Ammoniumsulfidlösung, gelbes Kristallpulver (Doppelpyramiden), ist sehr wenig löslich und leicht zersetzlich.

Neutrales Sulfat ist nur schwierig zu erhalten; saures Sulfat $(CrClÄ_5)(HSO_4)_2 \cdot 2H_2O$, entsteht aus dem Chlorid und konzentrierter Schwefelsäure; beim Umkristallisieren aus Wasser erhält man es in Nadeln oder Prismen. Ihre Zusammensetzung weicht von der des entsprechenden Ammoniaksalzes ab; beim Umkristallisieren aus Alkohol entsteht das wasserfreie Salz.

Dithionat $(CrClÄ_5)S_2O_6$, aus dem Chlorid und Natriumdithionat, bildet kleine Kubooktaeder.

Zur Darstellung des Nitrats $(CrClÄ_5)(NO_3)_2$ muß man das Chlorid zuerst durch Silbercarbonat in das Carbonat verwandeln und dieses in konzentrierter Salpetersäure lösen. Das Nitrat bildet doppeltbrechende Nadeln und ist leicht löslich.

Bichromat $(CrClÄ_5)Cr_2O_7$, goldgelbe Tafeln, ist wenig löslich; Tetrarhodanato-diammin-chromiat $(CrClÄ_5)[Cr(CNS)_4(NH_3)_2]_2$, Doppelpyramiden; Chromicyanid $(CrClÄ_5)_3[Cr(CN)_6]_2$, glänzende Blätter; Kobalticyanid $(CrClÄ_5)_3[Co(CN)_6]_2$; saures Ferricyanid $(CrClÄ_5)H[Fe(CN)_6]$, rotbraunes Kristallpulver.

Propylamin-Verbindungen

wurden ausführlich von Mandal[1406]) untersucht. Sie sind den beschriebenen Äthylaminverbindungen nach Darstellung und Eigenschaften sehr ähnlich. Dargestellt wurden: Chlorid, Bromid, Jodid, Pentasulfid, Hydrosulfit, Dithionat, Nitrat, sowie zahlreiche Doppelsalze.

Bromo-5-Ammoniak-Chromisalze $[BrCr(NH_3)_5]R_2$ (Bromopurpureochromisalze).

Die vollständige Beschreibung dieser Verbindungen verdanken wir Jörgensen[570]).

Zur Darstellung des Bromopurpureochromibromids läßt sich die für das Chlorochlorid von Christensen (vgl. S. 230) ausgearbeitete Methode verwenden, doch ist sie wegen der erforderlichen großen Mengen von Brom-

verbindungen nicht rationell. Zweckmäßiger ist es, reines Roseochromibromid bei 100° zu trocknen, wobei es quantitativ in Bromopurpureosalz übergeht, oder aber eine Roseochromihydroxydlösung (vgl. S. 219) mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure zu kochen, wobei das Bromobromid ausfällt[570]). Auch durch Kochen normaler und basischer Rhodo- und Erythrosalze mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht Bromopurpureochromibromid (Jörgensen[571])). Aus dem Bromid sind die anderen Salze durch Doppelzersetzung leicht zu erhalten.

Die Bromo-5-Ammoniak-Chromi-Verbindungen sind rotviolette, kleinkristallinische Stoffe, deren Löslichkeit etwas geringer als die der Chlorosalze ist. Ihre violettroten Lösungen zeigen erheblich größere Tendenz, in Roseo-Verbindungen überzugehen, als die Chlorosalze. So verwandelt sich z. B. eine schwachsaure Bromobromidlösung beim Erwärmen völlig in Roseobromid, und ähnlich wie Säuren wirkt auch Ammoniak. Natriumhydroxyd veranlaßt bald vollständige Zersetzung. Das Gleichgewicht zwischen Bromopurpureo- und Roseochromi-Verbindungen liegt also mehr nach der Seite der letzten als bei der Chlororeihe, womit auch die Tatsache übereinstimmt, daß Roseosalze durch Bromwasserstoff schwieriger in Bromopurpureosalze übergehen, als durch Chlorwasserstoff in Chloropurpureoverbindungen.

Die Fällungsreaktionen des $[BrCr(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$-Ions sind denen des Chloroions meist sehr ähnlich, doch sind die reinen Lösungen, z. B. des Bromids, infolge der geringen Löslichkeit so verdünnt, daß die Ionenkonzentration zur Erzeugung einiger Niederschläge nicht ausreicht. Besonders auffällig ist dies bei SiF_6'', das als H_2SiF_6 das Bromid gar nicht, Chlorid unvollständig, als $ZnSiF_6$ jedoch beide vollständig fällt. $PtBr_6''$ gibt mit $[BrCr(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ auch in sehr verdünnter Lösung einen dunkelorangeroten Niederschlag.

Chlorid $[BrCr(NH_3)_5]Cl_2$, aus schwach schwefelsaurer Lösung des Bromids durch Chlorwasserstoffsäure, violettrote Oktaeder, ist leichter löslich als das Bromid. Leitvermögen siehe Tabelle S. 228.

Bromid $[BrCr(NH_3)_5]Br_2$ (Darstellung vergleiche oben) bildet violettrote Oktaeder, viel weniger löslich als das Chlorochlorid, besonders in Gegenwart von Br'; SO_4'' erhöht die Löslichkeit. Mit $PtBr_6''$ entsteht das Bromoplatinat (dunkelorangerot) $[BrCr(NH_3)_5]PtBr_6$, das sehr wenig löslich ist, aber durch Bromwasserstoff völlig in die Komponenten zerlegt wird.

Chromat $[BrCr(NH_3)_5]CrO_4$, aus Nitrat und CrO_4'', ist ziegelbraun, lichtempfindlich.

Nitrat $[BrCr(NH_3)_5](NO_3)_2$ entsteht ähnlich wie Chiorid, ist etwas weniger löslich als dieses, aber stärker als Bromid; es bildet violettrote Oktaeder.

Jodo-5-Ammoniak-Chromisalze $[JCr(NH_3)_5]R_2$ (Jodopurpureochromisalze).

Diese Verbindungsreihe, deren Analogon beim Kobalt auffälligerweise lange nicht bekannt war und erst 1908 von Werner aufgefunden ist, wurde von Jörgensen[570]) eingehend untersucht.

Man gelangt zum Jodopurpureochromijodid, indem man entweder Roseochromijodid stark und anhaltend mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure kocht oder dieses Salz bei 110° entwässert, wobei es quantitativ in die Jodoverbindung übergeht. Diese entsteht auch beim Erhitzen von Rhodochromijodid mit Jodwasserstoff. Wegen seiner geringen Löslichkeit eignet sich das Jodid

wenig zur Herstellung anderer Jodoverbindungen, man verwandelt es deswegen in Chlorid und verarbeitet dieses weiter.

Die Jodopurpureochromisalze sind blauviolett bis violettrot, wasserfrei und wegen geringer Löslichkeit kleinkristallinisch. Die kalt bereiteten Lösungen haben die Farbe der Salze und gehen schon in der Kälte nach kurzer Zeit, besonders im Licht, in Roseochromisalzlösungen über (vgl. hierzu die Leitfähigkeitsänderung S. 228/229). Deswegen sind nur die schnell ausfallenden Salze durch Umsetzung darstellbar, und auch nur dann, wenn sie unter Lichtausschluß bereitet und schnell getrocknet werden. Die Neigung zum Übergang in Roseosalze ist also noch größer als in der Bromopurpureoreihe.

Chlorid $[JCr(NH_3)_5]Cl_2$ bildet sich beim Behandeln des Jodids mit überschüssiger Salzsäure in rotvioletten Oktaedern, die in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Leitvermögen der Lösung und dessen zeitliche Änderung siehe S. 228. Die Lösung gibt mit $PtCl_6''$ vollständige Fällung von $[JCr(NH_3)_5]PtCl_6$ in gelbbraunen Kristallen; mit $ZnSiF_6$ entsteht ein violettroter, glänzender Niederschlag von Silicofluorid. Br', J', NO_3' fällen Bromid, Jodid und Nitrat aus[570]).

Jodid $[JCr(NH_3)_5]J_2$ (Darstellung vergleiche oben) ist blauviolett, sehr wenig löslich; Nitrat $[JCr(NH_3)_5](NO_3)_2$ aus Chloridlösung und NO_3', violettrot, viel weniger löslich als Chlorid[570]).

Rhodanato-5-Ammoniak-Chromisalze $[(CNS)Cr(NH_3)_5]R_2$ (Rhodanatopurpureochromisalze)

wurden entdeckt und beschrieben von Werner und von Halban[599, 615a]).

Beim Erwärmen und Kochen von Chloro-5-Ammoniak-Chromichlorid (15 g) in stark essigsaurer Lösung mit viel überschüssigem Kaliumrhodanid (90 bis 120 g) wird alles Chlor gegen den Rhodanrest ausgetauscht, und beim Abkühlen der Lösung scheidet sich in Krusten oder blätterigen Aggregaten Rhodanato-5-Ammoniak-Chromirhodanid aus, aus dessen Lösung die anderen Salze dieser Reihe durch doppelte Umsetzung leicht erhalten werden können. Sie sind zum Teil durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure zu reinigen. Die Rhodanato-5-Ammoniak-Chromisalze sind alle wasserfrei und orangegelb gefärbt; im Lichte werden sie braunrot. Das Rhodanid ist hierbei am unbeständigsten; es unterscheidet sich von den übrigen, sehr wenig löslichen durch größere Löslichkeit. Das Ion $[(CNS)Cr(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ wird in Form seiner Salze gefällt durch Cl', Br', J', NO_3', Cr_2O_7'', nicht dagegen durch SO_4'', $Fe(NC)_6'''$, $Fe(NC)_6''''$.

Es erscheint möglich, daß das Radikal $\left[Cr\begin{matrix}CNS\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]$ in strukturisomeren Formen, nämlich mit dem Rhodanatrest $\left[Cr\begin{matrix}-S-C\equiv N\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]$ oder mit dem Isorhodanatrest $\left[Cr\begin{matrix}-N=C=S\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]$ auftritt. Das erste ist hier der Fall; die Entscheidung wird dadurch erbracht, daß Oxydation die CNS-Reste völlig entfernt, was nur bei normalen Rhodangruppen allgemein der Fall ist.

Rhodanid $[(CNS)Cr(NH_3)_5](CNS)_2$ (Darstellung vgl. oben) ist orange, nach Belichtung rotbraun, in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich. Es geht beim trockenen Erhitzen in 2-Rhodanato-4-Ammoniak-Chromi-Rhodanid und 3-Rhodanato-3-Ammoniak-Chrom über (s. S. 257 u. 266)[599, 615a]).

Chlorid $[(CNS)Cr(NH_3)_5]Cl_2$, aus Rhodanid und Salzsäure, ist gegen

HCl sehr beständig. Das Bromid $[(CNS)Cr(NH_3)_5]Br_2$ entsteht aus Rhodanid und KBr, das Nitrat $[(CNS)Cr(NH_3)_5](NO_3)_2$ aus Rhodanid und KNO_3, das Bichromat $[(CNS)Cr(NH_3)_5]Cr_2O_7$ (zitronengelb) aus Rhodanid und $K_2Cr_2O_7$.

Nitrato-5-Ammoniak-Chromisalze $[(NO_3)Cr(NH_3)_5]R_2$ (Nitratopurpureochromisalze)

wurden entdeckt und beschrieben von Werner und von Halban[599, 615a]).

Das Nitrat $[(NO_3)Cr(NH_3)_5](NO_3)_2$ entsteht beim Eintragen von Rhodanato-5-Ammoniak-Chrominitrat in gekühlte, rauchende Salpetersäure als feinpulveriger, hellfleischfarbiger Niederschlag. Ebenso kann man es erhalten beim Mischen einer Lösung von Roseochromihydroxyd mit rauchender Salpetersäure, Erwärmen und Abkühlen. Das Salz ist sehr wenig in Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, schnell bei 30° bis 40° unter Violettfärbung. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Chloropurpureosalz. Mit Kaliumjodid bildet sich das

Jodid $[(NO_3)Cr(NH_3)_5]J_2$.

Nitrito-5-Ammoniak-Chromisalze $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]R_2$ (Xanthochromisalze)

wurden von Christensen[566, 568]) entdeckt und eingehend untersucht.

Der einzige bisher gangbare Weg, zu den Xanthochromisalzen zu gelangen, ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Roseochromisalze. So erhielt Christensen Xanthochrominitrat aus ammoniakalischer Lösung von Roseochromisulfat und N_2O_3 oder aus Roseochromibromid und Natriumnitrit in Gegenwart von Salpetersäure. Da nun aber reine Roseochromisalze schwer zugänglich sind, so ist es zweckmäßig, mit solche reichlich enthaltenden Lösungen zu arbeiten, die man leichter aus anderen Ausgangsstoffen erhalten kann; immer aber ist zunächst die Bildung von Roseosalzen notwendig.

Zur Darstellung von Xanthochromichlorid wird nach Christensen[568]) Chloropurpureochromichlorid (20 g) durch schnelles Erhitzen mit 300 ccm heißem Wasser und 20 Tropfen Salpetersäure (unter etwaigem weiteren geringen Salpetersäurezusatz) in eine Roseosalzlösung verwandelt, die Lösung abgekühlt, mit 25 ccm Salzsäure (12 proz.)*) und 40 bis 50 g Natriumnitrit versetzt und das sich bald abscheidende gelbe Xanthochlorid schnell abfiltriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Zur völligen Reinigung wird es in kaltem Wasser gelöst und durch Einfiltrieren in Ammoniumchloridlösung wieder gefällt[568]). Ganz analog läßt sich Xanthochlorid gewinnen aus der durch Wasserzersetzung oxydierten Lösung von Chromochlorid in Ammoniumchlorid und Ammoniak, welche reichlich Roseochromichlorid enthält (vgl. die Darstellung der Luteosalze, S. 211, und der Roseosalze, S. 219).

Aus dem Xanthochromichlorid erhält man die übrigen Salze einfach durch doppelte Umsetzung, indem man große Überschüsse des einzuführenden Anions benutzt.

Die Nitrito-5-Ammoniak-Chromisalze sind gelbe, kleinkristallinische Stoffe, deren meist geringe Löslichkeit in Wasser zwischen der der Chloropurpureo- und der der Roseosalze liegt. In festem Zustande sind sie meist noch bei 100° beständig, einige zeigen beim stärkeren Erhitzen explosionsartige Ver-

*) Verwendet man Salpetersäure, so erhält man Xanthochrominitrat.

puffung. Die wässerigen Lösungen werden beim Kochen oder im Licht zersetzt, ebenso treiben schon verdünnte Säuren salpetrige Säure aus. Salzsäure führt sie beim Kochen in Chloropurpureoverbindungen über. Viel beständiger sind sie gegen Alkalien, die erst in der Hitze Zersetzung veranlassen. Aus konzentriertem Ammoniak lassen sich die Xanthosalze zweckmäßig umkristallisieren, da es weniger löst als Wasser. Erst beim Kochen zersetzen sich die Ammoniaklösungen unter Rotfärbung. Das Ion $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$ gibt charakteristische Fällungen wenig löslicher Salze mit $PtCl_6''$, $PtBr_6''$, $HgCl_3'$, $HgBr_3'$, CrO_4'', Cr_2O_7'' und S_2O_6'', von denen besonders Bichromat und Dithionat zur Unterscheidung dienen können. Im Gegensatz zu einigen vorher beschriebenen Chromiamminen geben SiF_6'', $Fe(CN)_6'''$ und $Fe(CN)_6''''$ keine Fällungen. Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt die Xanthosalze allmählich wie andere Säuren.

Sehr ausgeprägt zeigt sich der Alkalicharakter des Komplexes

$$[(NO_2)Cr(NH_3)_5]^{\cdot\cdot}$$

durch Existenz des stark basischen, leicht löslichen Hydroxyds und Carbonats[568]. Daß die Xanthosalze nicht als Nitro- (NO_2), sondern als Nitritopurpureochromisalze $[O{=}N{-}O{-}Cr(NH_3)_5]R_2$ zu betrachten sind, ergibt sich abgesehen von ihrer Bildungsweise daraus, daß sie unzersetzt in Ammoniumsulfid löslich sind und beim Erwärmen mit Harnstoffnitrat unter Stickstoffentwicklung in Roseosalze übergehen[573].

Chlorid $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]Cl_2$ (Darstellung siehe oben) bildet gelbe Oktaeder*). Leitvermögen der Lösung siehe Tabelle S. 228. Die Lösung gibt mit $PtCl_6''$ das Chloroplatinat $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]PtCl_6$ in ganz unlöslichen Prismen; mit $HgCl_3'$ entsteht das Doppelsalz $[(NO_2)Cr(NH_3)_5](HgCl_3)_2$ in gelbroten, sehr wenig löslichen Nadeln[568].

Bromid $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]Br_2$, aus Chlorid und Bromion im Überschuß, Oktaeder, gibt mit $PtBr_6''$ das Bromoplatinat, mit $HgCl_3'$ Chloromercurat[568].

Jodid $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]J_2$, aus Chlorid und Jodion, bildet rote Oktaeder.

Hydroxyd entsteht in Lösung beim Verreiben des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd. Die Lösung reagiert alkalisch und fällt Metallhydroxyde; bei genauer Neutralisation mit Säuren liefert sie Xanthosalze.

Sulfat $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]SO_4 \cdot H_2O$ entsteht aus Chlorid und Silbersulfat (bei Lichtausschluß) in Lösung, aus der Alkohol das feste Salz fällt. Es ist ziemlich reichlich in Wasser löslich, auch in Gegenwart von Ammoniumsulfat, und wird bei 100° zersetzt.

Dithionat $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]S_2O_6 \cdot H_2O$ entsteht aus allen löslichen Salzen dieser Reihe durch S_2O_6'' in prismatischen, ganz unlöslichen Kristallen. Konzentriertes Ammoniak greift es nicht an. Bei 100° geht das Wasser fort.

Chromat $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]CrO_4$, aus Chlorid und Chromation; Bichromat $[(NO_2)Cr(NH_3)_5]Cr_2O_7$, aus Chlorid und Cr_2O_7'', bildet goldglänzende Blättchen, die leicht verpuffen.

Nitrat $[(NO_2)Cr(NH_3)_5](NO_3)_2$ entsteht aus Chlorid und Nitration oder in der oben angegebenen Weise in Oktaedern. Es löst sich in etwa 150 Teilen Wasser, verpufft beim Erhitzen.

Carbonat entsteht in Lösung aus dem Chlorid und Silbercarbonat und kann durch Alkohol gefällt werden; es ist sehr leicht zersetzlich und verpufft beim Erhitzen. Aus Metallsalzlösungen fällt es Carbonate.

---

*) Atommagnetismus von Cr in diesem Salz nach Wiedemann[243] = 41,42.

Hydroxo-5-Ammoniak-Chromisalze $[(OH)Cr(NH_3)_5]R_2$.

Bisher ist nur eine Verbindung dieser Klasse bekannt, die von Jörgensen[572, 573]) früher als „basische Roseosalze" betrachtet wurde; die hier angegebene Konstitution wird von Werner und Pfeiffer befürwortet.

Hydroxo-5-Ammoniak-Chromidithionat $[(OH)Cr(NH_3)_5]S_2O_6 \cdot 2H_2O$. Aus konzentrierter Roseochromibromidlösung entsteht durch verdünntes Ammoniak eine tief karmoisinrote Flüssigkeit, aus der nach Zusatz von Natriumdithionat das genannte Salz sich in karmoisinroten Kristallen abscheidet[572]). Dubsky[1327]) erhitzt zu seiner Darstellung $[ClCr(NH_3)_5]Cl_2$ mit Wasser und wenig Salpetersäure (wobei Roseosalz entsteht), gibt dann nach Filtrieren und Abkühlen Ammoniak und Natriumdithionat zu und fällt mit Alkohol. Durch Salzsäure (oder Essigsäure[1327]) geht das Hydroxosalz in eine Roseoverbindung über; bei 100° verliert es $2H_2O$, aus Ammoniumsalzen treibt es Ammoniak aus[572]). Das wasserfreie Salz wird durch Essigsäureanhydrid nicht verändert; das wasserhaltige aber wird dadurch ebenso wie durch Essigsäure in Roseochromidithionat verwandelt[1327]).

1-Acido-4-Ammin-1-Aquo-Chromisalze $\left[\begin{matrix} R \\ Cr(NH_3)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right] R_2$.

Diese Verbindungsreihe war die erste der Chromammine, welche aufgefunden wurde. Nachdem Frémy[560]) sie 1858 entdeckt hatte, wurde sie von Cleve[562]) genauer untersucht; ihre Einreihung in das System der Chromammine gelang jedoch erst Jörgensen[577]).

Es sind bisher von diesem Typus Chloro-, Bromo-, Jodo- und Hydroxo-Verbindungen bekannt, die als Ammin Ammoniak enthalten, außerdem noch Äthylendiamin-Verbindungen*).

Die Verwandtschaft mit den 1-Acido-5-Ammin-Chromisalzen, von denen sie durch Ersatz einer Ammoniakmolekel durch eine Wassermolekel abzuleiten sind, wurde von Jörgensen eingehend nachgewiesen. Chloro-5-Ammoniak-Chromichlorid und Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid sind isomorph und bilden vollständige Mischungsreihen; ihre Molekularvolumina sind fast gleich, ihre Doppelsalze mit Quecksilberchlorid haben analoge Zusammensetzung, ihre Silicofluoride kristallisieren in gleichen Formen. Die oben angenommene Konstitution wurde bisher nur für die Chlororeihe bewiesen, sie ist aus Analogiegründen auch für die anderen Reihen wahrscheinlich. Die bei dieser Reihe mögliche räumliche Isomerie (s. S. 245) ist bereits an einer Anzahl von Beispielen aufgefunden.

Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze $[ClCr(NH_3)_4(H_2O)]R_2$.

Die Darstellung des Chlorids dieser Reihe erfolgt nach Frémy[560]) und Cleve[562]) in der Weise, daß frisch gefälltes Chromihydroxyd mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid in Ammoniak behandelt wird, wobei es mit roter Farbe in Lösung geht. Beim Verdunsten oder durch Alkohol scheidet sich aus der Lösung ein dunkelrot-violettes Pulver ab, das nach

*) Andeutungen für die Existenz von Nitrato- und Sulfato-Verbindungen liegen vor in Cleves Beobachtung[562]) über Löslichkeit von Chromihydroxyd in Ammoniumnitrat- und -sulfatlösung.

Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit sehr konzentrierter Salzsäure das reine Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid darstellt.

Da dieses Verfahren nur schlechte Ausbeuten gibt, arbeitet man zweckmäßig nach einer Methode von Jörgensen[565]), die dieses Salz neben Chloropurpureochromichlorid liefert (vgl. S. 230, 3.). Aus einer Auflösung von Ammoniumchromichlorid (aus 100 g Ammoniumbichromat, 300 cm konzentrierter Salzsäure von der Dichte 1,17, 60 ccm Alkohol und 200 g Ammoniumchlorid) in konzentriertem Ammoniak scheidet sich nach dem Kochen mit gesättigter Salzsäure ein Gemisch beider Salze ab, das vom gleichzeitig auskristallisierten Ammoniumchlorid durch halbverdünnte Salzsäure getrennt wird. Beim Ausziehen der roten Mischkristalle mit kaltem Wasser geht zuerst die Aquo-Verbindung mit dunkelkarminroter Farbe in Lösung. Man vereinigt die Filtrate, solange sie durch Ammoniumsulfatlösung (1 : 5) gefällt werden, den Rest verarbeitet man auf Chloropurpureosalz. Der durch Ammoniumsulfat gefällte glänzende, großkristallinische Niederschlag wird durch Salzsäure in Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid verwandelt.

Schneller zum Ziele führt ein Verfahren von Pfeiffer[607]). Grünes Chromichlorid wird zuerst in 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromibromid verwandelt, dessen bei niedriger Temperatur bereitete, tief rotviolette Lösung in konzentriertem Ammoniak nach Zusatz rauchender Salzsäure Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid ergibt. Dies Verfahren ist nur bei genauer Einhaltung eng begrenzter Bedingungen durchführbar und liefert mäßige Ausbeuten.

Das Chlorid dient zur Darstellung der anderen Salze.

Die Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze sind karmoisin- bis violettrot, gut kristallisiert, in Wasser leicht löslich und durch Licht ziemlich schnell zersetzbar. Bei 100° verlieren sie kein Wasser, wodurch dessen Zugehörigkeit zum Komplex bewiesen wird. Die reinen wässerigen Lösungen werden beim Kochen leicht zersetzt, Säuren erhöhen die Beständigkeit der Lösungen, dagegen zersetzt sie Ammoniak langsam, Alkalihydroxyd schnell. Wegen der beträchtlichen Löslichkeit aller Salze dieser Reihe, die sie von den Acido-5-Amminen unterscheidet, sind charakteristische Fällungsreaktionen für das Ion kaum bekannt; nur die Fällbarkeit mit Ammoniumsulfat kann vielleicht als solche betrachtet werden. Die Konstitution als Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze ergibt sich daraus, daß durch Silber in der Kälte aus dem Chlorid nur ein Teil des Chlors, aus dem Nitrat nichts gefällt wird, während konzentrierte Schwefelsäure aus jenem nur das ionisierbare Halogen verdrängt. Die Spaltung in 3 Ionen wurde am Bromid durch Gefrierpunktsbestimmungen festgestellt. Sie ergibt sich auch aus den folgenden von Werner und Miolati[586]) ermittelten Werten des molaren Leitvermögens (μ) bei 25° in rec. S.-Einheiten, die denen der anderen dreiionigen Chrom- und Kobalt-Ammine sehr nahe liegen:

1 Mol	Chlorid	Bromid	Sulfat	Nitrat
125	212,6	220,7	—	206,5
250	231,6	236,8	171,5	226,4
500	245,6	251,1	195,1	244,7
1000	261,2	264,8	226,4	260,3
2000	274,8	290,9	262,6	282,5

Chlorid $[ClCr(NH_3)_4H_2O]Cl_2$ (Darstellung vgl. oben) bildet bei langsamer Kristallisation tiefrote, glasglänzende, rhombische Kristalle, sonst ein hochrotes Kristallpulver (Cleve[562]) von der Dichte $d_{4^\circ}^{15^\circ} = 1{,}724$; es zersetzt sich bei längerer Aufbewahrung, viel schneller im Licht. Bei 15° lösen 100 g Wasser 6,37 g des Salzes (Jörgensen[577]), Kurnakow[587]). Für die Gefrierpunkte der Lösungen fand Petersen[582]) folgende Zahlen (umgerechnet von Pfeiffer[595]):

Konzentration	Gefrierpunkt	Molekulargewicht
1,813 Proz.	$-0{,}360^\circ$	93,2
2,288 „	$-0{,}440^\circ$	96,2

Für eine Spaltung in drei Ionen würde sich das Molekulargewicht zu 81,5 berechnen. Mit $PtCl_6''$ entsteht aus konzentrierter Lösung braunes, wenig lösliches Chloroplatinat $[ClCr(NH_3)_4H_2O]PtCl_6$; Mercurichlorid fällt nicht direkt, gibt aber das lösliche Chloromercurat

$$[ClCr(NH_3)_4H_2O](HgCl_3)_2 \cdot HgCl_2$$ [562]).

Bromid $[ClCr(NH_3)_4H_2O]Br_2$ aus Chlorid oder Jodid und Br', rosenrote Nadeln[562]) oder Oktaeder, ist löslicher als Chlorid[577]).

Jodid $[ClCr(NH_3)_4H_2O]J_2$, aus Sulfat und Bariumjodid, diamantglänzende rhombische Prismen[562]), ist löslicher als Bromid.

Silicofluorid $[ClCr(NH_3)_4H_2O]SiF_6$ fällt aus gesättigter Chloridlösung durch Zinksilicofluorid in glänzenden rhombischen Tafeln aus[577]).

Hydroxyd entsteht in Lösung aus Chlorid und Silberoxyd. Die braunviolette Lösung entfärbt sich schnell unter Ammoniakentwicklung[562]).

Sulfat $[ClCr(NH_3)_4H_2O]SO_4$. Aus Chlorid und konzentrierter Schwefelsäure entsteht zuerst ein saures Sulfat in Nadeln, das beim Behandeln mit Wasser in das neutrale Salz übergeht; dieses wird auch direkt aus den Lösungen durch Ammoniumsulfat gefällt. Es bildet rhombische Tafeln, ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser[562]).

Chromat $[ClCr(NH_3)_4H_2O]CrO_4$, aus Chlorid und CrO_4'', ist amorph leicht zersetzlich[562]).

Nitrat $[ClCr(NH_3)_4H_2O](NO_3)_2$, aus Sulfat und Bariumnitrat[562]) oder aus Chlorid und NO_3'[577]), diamantglänzende rhombische Kristalle[562, 577]), wird bei 100° ohne Gewichtsabnahme tiefschwarz und löst sich dann in Wasser blauschwarz[577]).

Oxalat $[ClCr(NH_3)_4H_2O]C_2O_4$, aus Chlorid und C_2O_4'', ist violett, ziemlich wenig löslich[577]). Beim Erwärmen des Chlorids mit Ammoniumoxalat bildet sich eine orangefarbige Lösung, aus der Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalze zu isolieren sind (Pfeiffer[607]).

Bromo-4-Ammin-1-Aquo-Chromisalze $[BrCrAm_4H_2O]R_2$.

Ammoniakverbindungen $[BrCr(NH_3)_4H_2O]R_2$ (Cleve[562]).

Zur Darstellung des Bromids dieser Reihe wird frisch gefälltes Chromihydroxyd in ammoniakalischer Ammoniumbromidlösung gelöst, die rote Flüssigkeit durch Alkohol gefällt, wobei ein rotes Öl entsteht, das beim Lösen in Bromwasserstoffsäure und Fällen mit konzentriertem Bromwasserstoff das Bromid liefert[562]). Auch nach der von Pfeiffer[607]) für die Chlororeihe beschriebenen Methode ist dies Salz unter den entsprechenden Änderungen zu erhalten. Die anderen Salze entstehen leicht durch doppelte Umsetzung.

Die Eigenschaften der 1-Bromo-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze sind denen der Chlororeihe ganz ähnlich.

Chlorid $[BrCr(NH_3)_4H_2O]Cl_2$, aus Bromid und rauchender Salzsäure[562]; Bromid $[BrCr(NH_3)_4H_2O]Br_2$ (Darstellung siehe oben), rhombische Prismen, dem Chlorid der Chlororeihe sehr ähnlich[562, 607]; Sulfat $[BrCr(NH_3)_4H_2O]SO_4$ entsteht aus Bromid und Natriumsulfat durch Fällung mit Alkohol als Öl, das allmählich kristallinisch wird[562].

Äthylendiamin-Verbindungen (Pfeiffer[618]).

Die Verbindungen dieser Reihe sind insofern anomal zusammengesetzt, als sie neben zwei Molen Äthylendiamin noch zwei Mole Wasser im Kern enthalten, die aber nach Pfeiffer[618]) nur eine Koordinationsstelle einnehmen (Bisaquoverbindungen); von den drei vorhandenen Bromatomen des Bromids sind nachweislich nur zwei ionisierbar. Das Bromid dieser Reihe,

Bromo-2-Äthylendiamin-Bisaquo-Chromibromid*)

$[BrCr(en)_2(H_2O)_2]Br_2$

erhielt Pfeiffer[605, 618]) beim Eindampfen von 10 g 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromichlorid mit 18 g 10proz. Äthylendiamin, Zusatz von 25 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Umkristallisieren des nach einigen Tagen abgeschiedenen rohen Bromids. Es bildet violettrote, glänzende Kristalle (Blättchen), die sich in Wasser mit roter Farbe gut lösen. Die Lösung wird allmählich orange, infolge Bildung von 2-Äthylendiamin-2-Bisaquo-Chromsalz, das durch Bromwasserstoff wieder in den Ausgangsstoff zurückverwandelt werden kann. Die konzentrierte frische Lösung gibt mit J' einen roten kristallisierten Niederschlag des Jodids; SO_4'', CrO_4'' und Cr_2O_7'' fällen nicht. Bei Zusatz von Kaliumchromirhodanid entstehen violettrote, glänzende Nadeln von $[BrCr(en)_2(H_2O)_2]_3[Cr(CNS)_6]_2 \cdot 2H_2O$, die vom Licht schnell zersetzt werden, in Wasser und Äther unlöslich sind, sich aber in Alkohol lösen[618]).

Über die Beziehungen zu den 2-Acidosalzen siehe S. 253.

Das theoretisch mögliche räumliche Isomere dieser Verbindung (s. S. 248) ist bisher nicht bekannt; dagegen konnte Pfeiffer[620]) die Zugehörigkeit des beschriebenen Salzes zur cis-Reihe nachweisen.

Jodo-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromiverbindungen $\left[\begin{matrix} J \\ Cr(NH_3)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right] R_2$.

Bisher ist nur das Jodid $[JCr(NH_3)_4H_2O]J_2$ bekannt, das analog wie Chloro- und Bromosalze aus Chromihydroxyd, Ammoniumjodid und Ammoniak bereitet wird. Es bildet rosenrote Oktaeder, die sich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe lösen (Cleve[562])).

Hydroxo-4-Ammin-1-Aquo(Bisaquo)-Chromisalze $\left[\begin{matrix} OH \\ Cr(NH_3)_4 \\ H_2O \end{matrix}\right] R_2$

Ammoniakverbindungen (Pfeiffer[616]).

Diese Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den Chloro-, Bromo- und Jodosalzen, sowie zu den 4-Ammoniak-2-Aquo-Chromiverbindungen. Ihre systematische Untersuchung fehlt noch.

*) Isomer mit $\left[\begin{matrix} en \\ H_2O \end{matrix} Cr \begin{matrix} H_2O \\ en \end{matrix}\right] Br_3$ (S. 224).

Bromid $[(OH)Cr(NH_3)_4H_2O]Br_2$ entsteht aus einer Lösung von $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$ durch Pyridin, als glänzende rote Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung reagiert neutral; durch Mineralsäuren tritt Umwandlung in den Ausgangsstoff ein [616]).

Sulfat $[(OH)Cr(NH_3)_4H_2O]SO_4$ erhielt Dubsky [1327]) durch Zusatz von Pyridin zu einer Lösung von $[ClCr(NH_3)_4H_2O]SO_4$ (Farbumschlag von Gelbrot in tief Violett) und Fällen mit Alkohol in violettroten Kristallen. Es wird durch Essigsäureanhydrid in ein Diolsalz (S. 276) übergeführt.

Dithionat $[(OH)Cr(NH_3)_4H_2O]S_2O_6$ entsteht durch Einwirkung von Pyridin auf eine mit Natriumdithionat versetzte Lösung von $[ClCr(NH_3)_4H_2O]Cl_2$ als bordeauxrote, in Wasser wenig lösliche Kristalle, deren wässerige Lösung neutral ist. Mineralsäuren führen sie in 4-Ammoniak-2-Aquo-Chromisalz über (siehe S. 221) [616, 1327]).

Äthylendiaminverbindungen (Pfeiffer [618, 624])).

Diese Verbindungen treten in zwei sterisch isomeren Formen auf (cis- und trans-Form), die ja vielfach bei 4-Amminchromisalzen beobachtet sind. Weiter unten (S. 245) wird die Theorie dieser Isomerie und die Beziehungen zu den anderen Chromiamminen erörtert. Die cis-Reihe gehört meist den sogenannten „Bisaquoverbindungen" an (s. S. 241), so daß ein Teil dieser „Isomeren" Unterschiede im Wassergehalt zeigen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen geht man vom cis- oder trans-2-Äthylendiamin-2-Bisaquo-Chromibromid (S. 223/224) oder für die cis-Reihe vom 1-Bromo-2-Äthylendiamin-Bisaquo-Chromibromid (S. 241) aus, die durch Pyridin in die Hydroxosalze übergehen:

$$\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\ en_2\end{matrix}\right]Br_3 \overset{\text{Pyridin}}{\rightleftharpoons} \left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_2\\ (OH)\\ en_2\end{matrix}\right]Br_2 \quad HBr + H_2O\,.$$

Diese Reaktion ist umkehrbar und zeigt den nahen Zusammenhang zwischen den 2-Bisaquo- und den 1-Hydroxo-1-Bisaquo(Aquo)-salzen.

Die Eigenschaften der 1-Hydroxo-2-Äthylendiamin-1-Aquo(Bisaquo)-Chromisalze ergeben sich aus der folgenden Tabelle, die auch die Unterschiede der cis- und trans-Reihe scharf hervortreten läßt:

	cis-Reihe	trans-Reihe
Farbe	bordeauxrot	fleischfarbig
Farbe der Lösung	rot	gelbrot
Reaktion der Lösung	neutral	neutral
Löslichkeit	cis-Jodid leichter löslich als trans-Jodid cis-Dithionat schwerer löslich als trans-Dithionat	
Verhalten beim Erhitzen auf 100 bis 120°	geht unter Wasserabspaltung in violette Diol-dichromisalze über	bleibt unverändert
Verhalten gegen Säuren	geht in die rotorangen cis-2-Bisaquosalze über	geht in die braun-orangen trans-2-Bisaquosalze über

Die Anionen dieser Salze sind vollständig dissoziierbar.

Bordeauxrote 1-Hydroxo-2-Äthylendiamin-Bisaquo(Aquo)-Chromisalze $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]R_2$ (Cis-Reihe) (Pfeiffer[618, 624]).

Chlorid (Darstellung s. oben) ist leicht löslich; Bromid (Darstellung s. oben) bildet kompakte Kristalle; Jodid, aus Bromid und KJ, bildet kompakte, gut lösliche Kristalle.

Das Dithionat $\left[\begin{matrix}\text{en}\\\text{en}\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\(H_2O)\end{matrix}\right]S_2O_6$ ist kein Bisaquosalz, kann außer aus cis-$[en_2Cr(H_2O)_2Br]Br_2$ auch leicht aus cis-$[en_2CrCl_2]Cl$ durch Pyridin und Zusatz von $Na_2S_2O_6$ erhalten werden. Es bildet wenig lösliche Nädelchen, geht durch Essigsäureanhydrid in ein Diolsalz (S. 276) über[1327].

Fleischfarbige 1-Hydroxo-2-Äthylendiamin-1-Aquo-Chromisalze $\left[\begin{matrix}\text{en}\\H_2O\end{matrix}\text{Cr}\begin{matrix}\text{OH}\\\text{en}\end{matrix}\right]R_2$ (Trans-Reihe) (Pfeiffer[624]).

Bromid, am besten dargestellt aus einer gealterten trans-$[en_2CrBr_2]Br$-Lösung und Pyridin, bildet gut lösliche Blättchen; Jodid, aus dem Bromid und KJ, sehr wenig lösliche Blättchen; Dithionat, aus dem Bromid und $Na_2S_2O_6$, kompakte, gut lösliche Kristalle[624]. Das Dithionat geht durch Essigsäureanhydrid nicht in ein Diolsalz über[1327].

1-Acido-3-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $\left[\text{Cr}\begin{matrix}R\\Am_3\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]R_2$.

Chloroverbindungen.

1-Chloro-3-Ammoniak-2-Aquo-Chromichlorid $[ClCr(NH_3)_3(H_2O)_2]Cl_2$ erhielten Riesenfeld und Seemann[629] beim Erhitzen der Lösungen der drei isomeren Salze $[Cl_2Cr(NH_3)_3H_2O]Cl$ (S. 260) auf 100°; hierbei schlägt die Farbe in Rot um, und Salzsäure fällt dann in der Kälte dunkelrote Nadeln dieses Salzes. Die wässerige (rote) Lösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure violett, und Alkohol fällt dann das blaßviolette Sulfat $[ClCr(NH_3)_3(H_2O)_2]SO_4$. Behandlung des Chlorides mit Salpetersäure liefert das Nitrat der Dichlororeihe $[Cl_2Cr(NH_3)_3(H_2O)]NO_3$ (graublau).

Bromoverbindungen $[BrCr(NH_3)_3(H_2O)_2]R_2$ (Werner[1165]).

Zur Darstellung dieser Verbindungen werden 5 g 3-Ammoniak-Chromtetroxyd $3\,NH_3 \cdot CrO_4$ (S. 423) in 250 ccm gekühlter Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung gekocht, bis keine Bromdämpfe mehr entweichen; dann kühlt man und setzt unter weiterer Kühlung 30 ccm konzentrierte H_2SO_4 zu, wobei sich ein braunrotes Kristallpulver*) abscheidet, dessen konzentrierte Lösung in Wasser man mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Es kristallisiert dann 1-Bromo-3-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid $[BrCr(NH_3)_3(H_2O)_2]Br_2$ in rotvioletten Kristallen aus, die sich in Wasser leicht mit bläulichroter Farbe lösen. Aus der konzentrierten Lösung entsteht durch konzentrierte Salzsäure das Chlorid $[BrCr(NH_3)_3(H_2O)_2]Cl_2$

*) Aus dem Filtrat bildet sich in der Kälte ein 2-Bromo-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalz.

als rotviolettes Kristallpulver und aus dessen Lösung durch Schwefelsäure das violette Sulfat $[BrCr(NH_3)_3(H_2O)_2]SO_4$ [1165]).

1-Hydroxo-3-Ammoniak-2-Aquo-Chromijodid $[(OH)Cr(NH_3)_3(H_2O)_2]J_2$ ist bereits auf S. 224 als „basisches" Jodid beschrieben.

1-Nitrato-3-Ammoniak-2-Aquo-Chrominitrat $[(NO_3)Cr(NH_3)_3(H_2O)_2](NO_3)_2$ erhielten Riesenfeld und Seemann [629]) aus $CrO_4 \cdot 3NH_3$ (S. 423) und konzentrierter Salpetersäure in rosaroten Kristallen, die mit HCl unter verschiedenen Bedingungen in die drei Isomeren $[Cl_2Cr(NH_3)_3H_2O]Cl$ (S. 260) übergehen.

1-Acido-2-Ammin-3-Aquo-Chromisalze $\left[Cr\begin{matrix}R\\Am_2\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]R_2$.

1-Hydroxo-2-Pyridin-3-Aquo-Chromisalze (Pfeiffer [610, 619])).

Rhodanid $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3](CNS)_2$ entsteht aus $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3$ und NH_4CNS [610]) oder aus essigsaurer Lösung von $[(HO)_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$ durch NH_4CNS [619]) in violettroten, fein kristallinischen oder braunroten Kristallen, die in Wasser löslich sind.

Chlorid $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3]Cl_2$ entsteht beim längeren Aufbewahren von $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3$ neben Ätzkali, ist weißlichgrau (Pfeiffer [598])).

Sulfat $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3]SO_4$ wird dargestellt, wie auf Seite 227 beschrieben, oder aus Schwefelsäure und $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]_2SO_4$ (s. auch [619]). In dieses und dann in $[(HO)_3CrPy_2(H_2O)]$ kann es leicht durch Ammoniak übergeführt werden. Es ist wenig löslich in Wasser [610]), bildet dunkelgraugrüne oder fast schwarze Tafeln oder Blättchen [610, 619]).

Über die Beziehungen der 1-, 2- und 3-Hydroxo-Chromisalze zu einander und zu den Aquosalzen, sowie über wechselseitige Umwandlungen siehe Pfeiffer [619]).

1-Hydroxo-2-Ammoniak-3-Aquo-Chromisulfat $[(OH)Cr(NH_3)_2(H_2O)_3]SO_4 \cdot H_2O$ *) entsteht aus 2-Hydroxo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid und Schwefelsäure. Es ist violett, löslich in Essigsäure; die Lösung enthält 2-Ammoniak-4-Aquo-Salz und gibt mit KCNS eine 2-Hydroxoverbindung (Werner und Dubsky [622])).

1-Acido-5-Aquo-Chromisalze $[RCr(H_2O)_5]R$.

Hierher gehört vor allem das hellgrüne $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ Bjerrums (S. 82), sowie vielleicht ein oben beschriebenes Chlorosulfat (S. 169).

III. Salze der einwertigen Kationen $\left[Cr^{R_2}_{X_4}\right]^{\cdot}$

Werden aus den amminreichsten Verbindungen $[CrX_6]R_3$ zwei Amminreste, unter Bildung eines Salzes der Zusammensetzung CrX_4R_3, entfernt, so erleiden gleichzeitig zwei der (einwertigen) sauren Reste Funktionswechsel, indem sie in den Kern eintreten, und es entstehen Salze des einwertigen Radikals $\left[Cr^{R_2}_{X_4}\right]^{\cdot}$ vom Typus $\left[Cr^{R_2}_{X_4}\right]^{\cdot}R'$. In diesen ist nur ein Säurerest (R')

*) Von Werner und Klien [597]) als basisches 2-Ammoniak-4-Aquo-Chromisulfat beschrieben.

dissoziierbar, was sich daraus ergibt, daß bei allen Umsetzungsreaktionen nur dieser Rest leicht ausgetauscht wird, während die Ionenreaktionen von R nicht mehr auftreten, und daß andererseits nach Gefrierpunktsbestimmungen ein Zerfall in nur zwei Ionen stattfindet. An die Stelle der zwei einwertigen sauren Reste im Radikal kann natürlich ein zweiwertiger treten. Bei dieser Verbindungsklasse sind die äthylendiaminhaltigen Salze leichter zugänglich und eingehender untersucht als die ammoniakhaltigen; jene sollen deswegen — abweichend von der sonst eingehaltenen Ordnung — vorangestellt werden. Von wasserhaltigen Verbindungen kennt man bisher die 2-Aquo- und die 4-Aquoreihe. Die letzte enthält natürlich kein Amin mehr und entspricht gewissen Chromisalzhydraten.

Als besondere Eigentümlichkeit dieser Klasse ist zu erwähnen, daß eine ganze Anzahl von Verbindungen in zwei isomeren Formen auftritt.

2-Acido-4-Ammin-Chromisalze $[R_2CrAm_4]R$.

Von dieser Klasse sind bisher 5 Reihen, nämlich Fluoro-, Chloro-, Bromo-, Rhodanato- und Oxalatosalze bekannt, und zwar hauptsächlich mit Äthylendiamin. Die theoretisch möglichen Stoffe mit zwei verschiedenen intraradikalen sauren Resten hat man bisher noch nicht dargestellt. Bildungsweisen und Eigenschaften der verschiedenen Reihen sind sehr mannigfaltig.

Die interessanteste Eigenschaft der 2-Acido-4-Ammin-Chromisalze ist ihre Fähigkeit, in isomeren Formen auftreten zu können, deren Isomerie nach der jetzt wohl allgemein angenommenen Anschauung Werners auf einer verschiedenen räumlichen Lagerung der intraradikalen Gruppen beruht. Die Auffindung der Isomeren und ihre genaue Untersuchung verdanken wir den ganz vortrefflichen Arbeiten Pfeiffers.

Denkt man sich die sechs Atome, Molekeln oder Gruppen, die koordinativ an das Chrom gebunden sind, in den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders liegend, dessen Mittelpunkt das Chromatom einnimmt, und projiziert das Achsensystem des Oktaeders auf eine zur Oktaederfläche parallele Ebene, so erhält man für die 2-Acido-4-Ammin-Chromisalze die folgenden beiden Formelbilder:

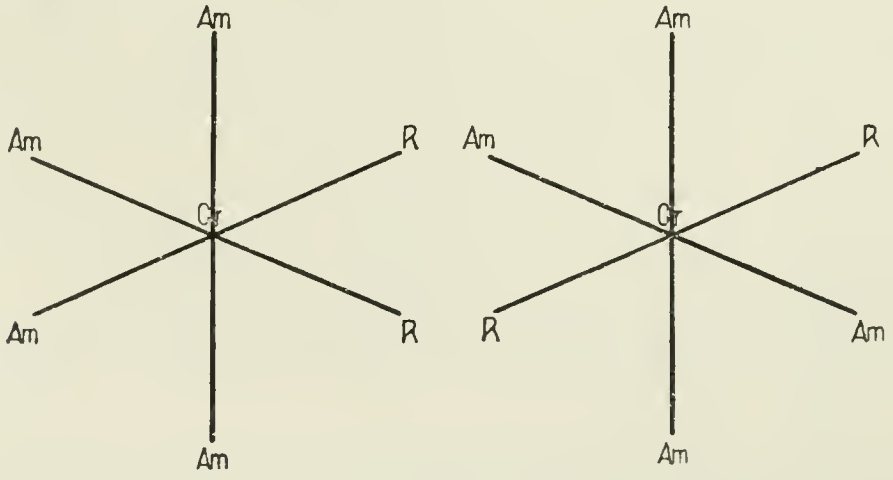


Fig. 11.

„cis"-Form oder $\begin{bmatrix} Am_2 Cr R \\ Am_2 R \end{bmatrix}$ „trans"-Form oder $\begin{bmatrix} Am_2 Cr R \\ R Am_2 \end{bmatrix}$

Diese Konfigurationen sind, wie sich bei räumlicher Anschauung ergibt, im Oktaederschema die einzig möglichen, wenn neben 4 unter sich gleichen Gruppen 2 andere — gleiche oder ungleiche — Gruppen vorhanden sind; sie machen das Auftreten einer Isomerie bei den 2-Acido-4-Amminen anschaulich. Sie gelten natürlich auch für den Fall, daß R nicht — wie hier — Säurereste, sondern andere von Am verschiedene Molekeln sind*) (vgl. die 4-Ammin-2-Aquo-Chromisalze S. 221, ferner S 238 u. 242).

Um nun für zwei tatsächlich vorhandene Isomere die Konfiguration zu ermitteln, d. h. um festzustellen, welches von ihnen der „cis"-Form und welches der „trans"-Form entspricht, ist man von der Annahme ausgegangen, daß für den Fall, wo die beiden einwertigen Reste R durch einen zweiwertigen Rest ersetzt werden, nur die cis-Form möglich sei. Diese Anschauung wird durch unsere Vorstellungen über die räumliche Lagerung der Atome gestützt, wonach es viel wahrscheinlicher ist, daß ein zweiwertiger Rest zwei benachbarte Ecken des Oktaeders besetzt (Kantenstellung) als die entfernten gegenüberliegenden Ecken (Axialstellung); dann aber wird diese Annahme durch die wichtige Tatsache erhärtet, daß es bisher — trotz eingehender Versuche — nie gelungen ist, in Verbindungen, welche neben 4 einwertigen Gruppen einen zweiwertigen Rest (C_2O_4, SO_4, CO_3, Äthylendiamin, Propylendiamin) enthalten, zwei Isomere zu gewinnen. Wenn also in solchen die beiden Reste R durch eine zweiwertige Gruppe ersetzt werden, so erhält man identische Verbindungen (Pfeiffer[626]), falls überhaupt bei beiden Isomeren die Reaktion durchführbar ist (die trans-Form reagiert dann unter Umlagerung); oder aber nur eines der Isomeren läßt die Einführung einer zweiwertigen Gruppe zu. Aus dem oben angegebenen Grunde wird nun für Verbindungen mit einer zweiwertigen Gruppe die cis-Konfiguration in Anspruch genommen, und diese kommt natürlich auch allen anderen Salzen zu, die aus jenen entstehen oder leicht in sie überführbar sind; den anderen Isomeren muß dann die trans-Form entsprechen.

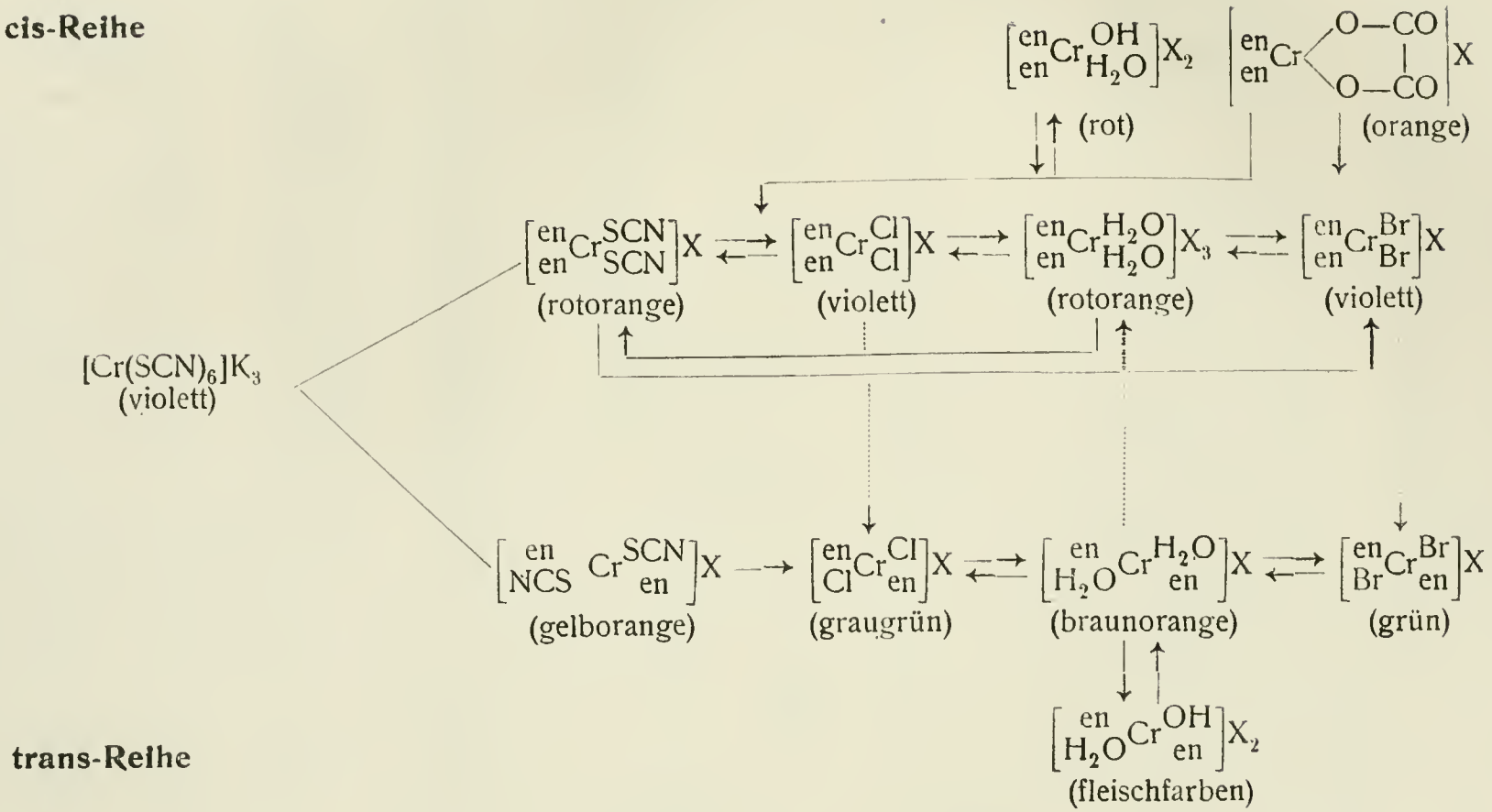
Für die Konfigurationsbestimmung bei den 2-Acido-4-Ammin-Chromisalzen kommen hauptsächlich die Oxalato-4-Ammin-Chromisalze in Betracht**), welche nach den obigen Ausführungen als cis-Verbindungen zu betrachten sind; alle aus ihnen entstehenden und in sie überführbaren 2-Acido-4-Ammine gehören demnach gleichfalls der cis-Reihe an, während den Isomeren die trans-Form zukommt. Natürlich sind Übergänge von der einen Reihe in die andere möglich und auch tatsächlich beobachtet worden.

Die folgende von Pfeiffer[620]) entworfene Tabelle stellt die Beziehungen aller bisher bekannten 2-Acido-2-Äthylendiamin-Chromisalze (und einiger naher Verwandter) übersichtlich dar. Die Pfeile (←) bedeuten, daß eine unmittelbare Umwandlung in der angegebenen Richtung ausführbar ist.

Eine weitere Isomeriemöglichkeit der 2-Acido 4-Ammin-Chromisalze tritt in dem besonderen Falle ein, wenn die Koordinationsstellen der 4 Ammine

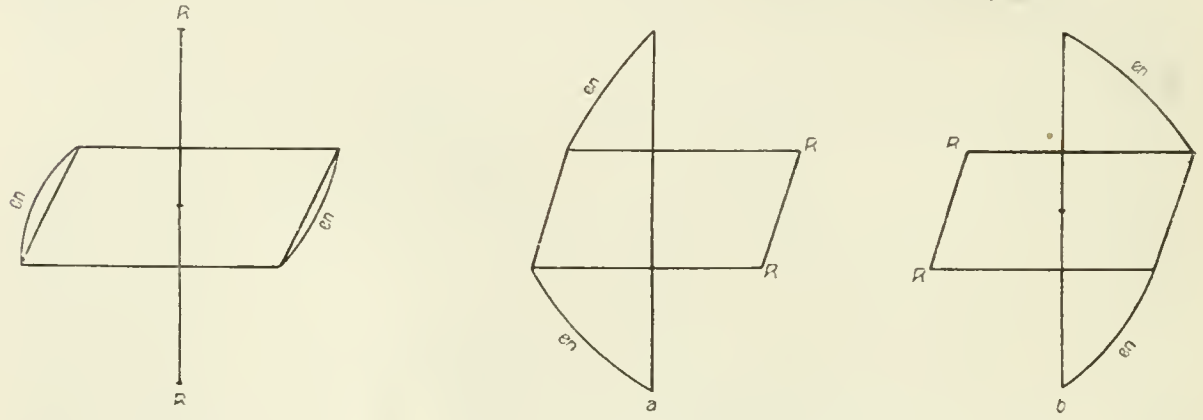
*) Die Isomeriemöglichkeiten, welche auftreten, wenn die 4 Ammine nicht alle einander gleich sind, können hier unberücksichtigt bleiben, weil sie bisher noch nicht verwirklicht worden sind.

**) Pfeiffer[620]) hat auch auf einer anderen Basis die Konfigurationsfrage behandelt und ist dabei zu denselben Ergebnissen gekommen wie beim Oxalat; seine Ableitungen stimmen auch vollständig überein mit Konfigurationsbestimmungen Werners bei den analogen Kobaltsalzen.


cis-Reihe
[Cr(SCN)6]K3
(violett)
[en en Cr OH H2O]X2
(rot)
[en en Cr O—CO O—CO]X
(orange)
[en en Cr SCN SCN]X
(rotorange)
[en en Cr Cl Cl]X
(violett)
[en en Cr H2O H2O]X3
(rotorange)
[en en Cr Br Br]X
(violett)
trans-Reihe
[en NCS Cr SCN en]X
(gelborange)
[en Cl Cr Cl en]X
(graugrün)
[en H2O Cr H2O en]X
(braunorange)
[en Br Cr Br en]X
(grün)
[en H2O Cr OH en]X2
(fleischfarben)

durch 2 koordinativ zweiwertige Amine (z. B. Äthylendiamin) besetzt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß jeder zweiwertige Rest — wie oben ausgeführt — nur in „Kantenstellung" gebunden werden kann. Dann nämlich gibt es — wie die Fig. 12 erkennen läßt — für die cis-Form — aber auch nur für diese — 2 Konfigurationen, von denen die eine das Spiegelbild der anderen ist. Man erkennt aus der perspektivischen Darstellung des Oktaeders, daß es durch keinerlei Drehung möglich ist, die beiden Konfigurationen a und b zur Deckung zu bringen.

Auch diese, von der Theorie vorausgesehene Isomerie ist tatsächlich aufgefunden worden, und dabei hat sich gezeigt, daß die Spiegelbildisomeren optisch aktiv sind. (Nach Werner liegt theoretisch die Notwendigkeit optischer Aktivität nur vor, wenn die beiden Säurereste verschieden sind, wodurch ein asymmetrisches Chromatom entsteht; sind sie aber einander gleich, so kann von einem asymmetrischen Zentralatom nicht mehr die Rede sein, und die in diesem Falle vorhandene Aktivität, die durch „Molekülasymmetrie" bedingt wird, war nicht vorauszusehen.)



trans-Form. Spiegelbildisomerie der cis-Form.

Fig. 12.

Die Methode der Spaltung der racemischen Verbindung in die optisch aktiven Komponenten wird bei cis-2-Chloro-2-Äthylendiamin-Chromisalzen (S. 251) besprochen werden.

2-Fluoro-4-Ammin-Chromisalze $[F_2CrAm_4]R$.

Dieser von Costachescu [1242, 1328]) untersuchten Reihe kommt ein besonderes Interesse zu, weil Fluor als Bestandteil eines Chromiamminkomplexes nur sehr selten auftritt.

Pyridinverbindungen [1242, 1328]). Wird violettes Chromifluorid, $[Cr(H_2O)_6]F_3 \cdot 3\,H_2O$, mit Kaliumnitrat und überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad 6 Stunden erhitzt, so entsteht zuerst unter Blaufärbung der Flüssigkeit 3-Fluoro-3-Pyridin-Chrom (S. 265), später unter Violettfärbung das 2-Fluoro-4-Pyridin-Chrominitrat $[F_2CrPy_4]NO_3$, aus dem sich die übrigen Salze dieser Reihe durch doppelte Umsetzung herstellen lassen.

Die 2-Fluoro-4-Pyridin-Chromisalze farbloser Anionen sind violett bis hellrot gefärbt, kristallisieren gut und halten sich an der Luft unverändert. Sie lösen sich in Wasser mehr oder weniger stark, vielfach auch in Chloroform und anderen organischen Flüssigkeiten. Ihre violetten wässerigen

Lösungen zeigen weder die Reaktionen von $Cr^{\cdots}$ (mit OH') noch die des F' (mit $Ca^{\cdot\cdot}$). Ob diese Verbindungen der cis- oder der trans-Form entsprechen, ist nicht bekannt.

Bromid $[F_2CrPy_4]Br \cdot 2\,H_2O$, aus dem Nitrat und Kaliumbromid, violettrosa Kristallpulver, ist leicht löslich, auch in $CHCl_3$.

Jodid $[F_2CrPy_4]J$ ist dem Bromid ähnlich.

Rhodanid $[F_2CrPy_4]CNS$, aus dem Nitrat und KCNS, große violette Kristalle, ist leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol, Aceton usw.

Perchlorat $[F_2CrPy_4]ClO_4$, violettrosa Kristalle, ist langsam zersetzlich, sehr wenig löslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten.

Nitrat $[F_2CrPy_4]NO_3$ (Darstellung siehe oben) bildet große violette Kristalle, gut löslich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform. Für das molare Leitvermögen (μ) bei 18° sind die folgenden Werte gefunden:

v =	100	500	1000 l/Mol
$\mu_{18°}$ =	68,7	77,3	94,3 rec. Ohm.

Permanganat $[F_2CrPy_4]MnO_4 \cdot 2\,H_2O$, indigofarbenes Kristallpulver, ist stark löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Wenig löslich sind das Bichromat $[F_2CrPy_4]_2Cr_2O_7 \cdot 6\,H_2O$, orangegelb, Chloroplatinat $[F_2CrPy_4]_2 PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$, ziegelrot, Ferricyanid $[F_2CrPy_4]_3Fe(CN)_6$, granatrot, Natrium-Nitroprussiat $[F_2CrPy_4]Na[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 4\,H_2O$, rosa Lamellen.

2-Chloro-4-Ammin-Chromisalze $[Cl_2CrAm_4]R$.

Äthylendiaminverbindungen.

Pfeiffer[605]) hat die 2-Chloro-2-Äthylendiamin-Chromisalze in zwei isomeren Reihen — einer violetten und einer graugrünen — zuerst aufgefunden und dann eingehend beschrieben.

Zur Darstellung der violetten 2-Chloro-2-en-Chromisalze sind mehrere Wege gangbar.

1. Beim Eindampfen von 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromichlorid mit Äthylendiamin und Behandeln des Rückstandes mit rauchender Salzsäure entsteht nach einigen Tagen das violette Chlorid.

2. Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim längeren Erhitzen von 3-Äthylendiamin-Chromichlorid auf 160°.

3. Bei Behandlung einer wässerigen Suspension von cis-2-Rhodanato-2-en-Chromirhodanid (s. S. 254) mit Chlor bildet sich eine dunkelviolette Lösung, aus der sich nach einiger Zeit das saure Sulfat der violetten 2-Chlororeihe abscheidet.

4. Beim Eindampfen von 1-Oxalato-2-en-Chromijodid mit Salzsäure bei 40 bis 50° und Fällen der wässerigen Lösung mit Kaliumjodid erhält man das violette Jodid.

5. Wird Oxalato-2-en-Chromichlorid in konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst und dann mit Alkohol versetzt, so scheidet sich alsbald cis-2-Chloro-2-en-Chromichlorid (violett) aus (Werner[1198])).

Zur Darstellung der grünen 2-Chloro-2-en-Chromisalze leitet man in die wässerige Aufschlämmung von trans-2-Rhodanato-2-en-Chromirhodanid Chlor, wobei sich ein grünes kristallisiertes Gemisch von Chlorid und Sulfat abscheidet. Weitere Bildungsweisen der grünen Verbindungen siehe unten.

Sowohl in der violetten wie in der grünen Reihe lassen sich aus den in der beschriebenen Weise dargestellten Salzen die übrigen leicht durch Umsetzungen erhalten.

Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich daraus, daß die Nitrate $(Cr\,en_2Cl_2)NO_3$ in der Kälte nicht die Cl-Reaktionen geben, und daß bei verschiedenen Salzen durch Gefrierpunktsbestimmungen eine Dissoziation in 2 Ionen nachweisbar ist.

Die Konfiguration der violetten Reihe als cis-Verbindungen ergibt sich daraus, daß Oxalato-2-en-Chromijodid mit Salzsäure leicht das violette Chlorid liefert, welches durch Kaliumoxalat wieder in jenes übergeht*); die grüne Reihe entspricht demnach der trans-Form (vgl. Fig. 12, S. 248).

Beide Salzreihen zeichnen sich durch große Beständigkeit aus, indem sie beim Eindampfen mit Salzsäure oder beim Erhitzen auf 160° unverändert bleiben, doch sind auch wechselseitige Übergänge bekannt.

Die dichroitisch grüne Lösung des grünen Chlorides färbt sich in 1 bis 2 Tagen rot (s. unten) und liefert dann beim Eindampfen mit Salzsäure violettes Chlorid; andererseits erhält man beim Eindampfen von violettem Chlorid mit Salzsäure und Quecksilberchlorid das Quecksilberchloriddoppelsalz des grünen Chlorides, allerdings in schlechter Ausbeute. Eine mittelbare Umwandlung der grünen in die violette Salzreihe ist durch folgende Reaktionen möglich:

	Erhitzen mit en		Erhitzen auf 160°	
$(Cl_2Cr\,en_2)Cl$	⟶	$(Cr\,en_3)Cl_3$	⟶	$(Cl_2Cr\,en_2)Cl$
Grünes Chlorid (trans-Form)		Luteochlorid		Violettes Chlorid (cis-Form).

Im Wassergehalt beider Reihen treten bisweilen Unterschiede auf, doch handelt es sich nur um leicht entfernbares Kristallwasser. Farbe und andere Eigenschaften bleiben beim Entwässern erhalten.

Die cis-2-Chloro-2-en-Chromisalze sind rotstichig violett und meist in Wasser löslich; die Löslichkeit sinkt in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid; in Alkohol sind sie unlöslich. Die violetten wässerigen Lösungen färben sich beim Stehen im Licht und beim Erwärmen orange, später bordeaux- und violettrot, indem sich cis-2-en-2-Bisaquo-chromisalze (S. 222) bilden. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von Freundlich und Pape[1326]) nach ihrer oben (S. 229) beschriebenen Methode gemessen worden, wobei sich ein Reaktionsverlauf nach der ersten Ordnung ergab. Die Konstante der Geschwindigkeitsgleichung K war bei $25^0 = 0{,}0032$, bei $0^0 = 0{,}00013$ (Zeit in Minuten). In der kalt gesättigten Chloridlösung entstehen mit vielen Anionen im Überschuß violette Fällungen, z. B. mit NO_3', Cl', SO_4'', J', $PtCl_6''$, S_2O_6'', CNS', $HgCl_3'$; mit CrO_4'' und Cr_2O_7'' entstehen braune Niederschläge.

Die trans-2-Chloro-2-en-Chromisalze sind meist graustichig grün und in der Wärme reingrün; in Wasser sind sie mit dichroitisch grüner Farbe leicht löslich; die Lösungen werden allmählich rot, indem sich zuerst trans-2-en-2-Aquo-Chromisalz bildet, das sich sodann freiwillig in die ent-

*) Näheres über diese Reaktion siehe unter 2-Oxalato-1-en-Chromisalzen S. 274.

sprechende cis-Verbindung umlagert*). Im Gegensatz zu den Salzen der violetten Reihe werden die grünen Verbindungen nur von wenigen Anionen moosgrün gefällt (festgestellt an gesättigter Bromidlösung), namentlich durch NO_3', HgJ_3', $PtCl_6''$, $FeCl_3 + HCl$; dagegen tritt keine Fällung ein mit Cl', SO_4'', CrO_4'', $Fe(CN)_6''''$.

Es verdient erwähnt zu werden, daß die isomeren grünen und violetten 2-Chloro-2-en-Chromisalze den grünen und violetten 2-Chloro-2-en-Kobaltsalzen (Praseo- und Violeoverbindungen) völlig analog sind; auch bei diesen gehören die violetten Salze der cis-Reihe, die grünen der trans-Reihe an.

Violette 2-Chloro-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]R$ (cis-Verbindungen) (Pfeiffer[605]).

Chlorid $(Cl_2Cr\,en_2)Cl \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben) bildet Nadeln, die bei 100° H_2O verlieren; es gibt mit $PtCl_6''$ violettes, sehr wenig lösliches Chloroplatinat $(Cl_2Cr\,en_2)_2PtCl_6 \cdot 12\,H_2O$; mit Antimon-5-chlorid entsteht $(Cl_2Cr\,en_2)SbCl_6$[614]); mit Kaliumoxalat bildet sich $Cr_2en_3(C_2O_4)_3 \cdot 1{,}5\,H_2O$; vgl. S. 274. Mit Äthylendiamin entsteht in guter Ausbeute Luteochlorid.

Bromid $(Cl_2Cr\,en_2)Br \cdot H_2O$, aus Chlorid und Bromwasserstoff, bildet Nädelchen, die bei 100° Wasser verlieren. Aus Gefrierpunktsbestimmungen berechneten sich Molekulargewichte von 151, 178, 143, während vollständige Spaltung in 2 Ionen 161 verlangt.

Jodid $(Cl_2Cr\,en_2)J$, aus Chlorid und Ammoniumjodid, bildet Nädelchen, desgleichen Rhodanid $(Cl_2Cr\,en_2)SCN$, aus Chlorid und CNS'.

Die Darstellung von Bisulfat $(Cl_2Cr\,en_2)SO_4H$ s. S. 249 unter 3.

Dithionat $(Cl_2Cr\,en_2)_2S_2O_6$, aus Chlorid und S_2O_6'', bildet wenig lösliche Nädelchen, Nitrat $(Cl_2Cr\,en_2)NO_3$, aus Chlorid und NO_3', Blättchen.

Spiegelbildisomerie der violetten cis-2-Chloro-2-Äthylendiamin-Chromisalze.

Es ist oben (S. 246/248) bereits auseinandergesetzt worden, daß für alle cis-2-Acido-2-Äthylendiamin-Chromisalze zwei spiegelbildartige Konfigurationen möglich sind. Für die soeben beschriebene cis-2-Chloro-2-Äthylendiamin-Reihe ist es Werner[1198, 1240]) nun auch gelungen — ebenso wie früher bereits bei ähnlichen Kobaltverbindungen — die Spaltung der racemischen Salze in die optisch aktiven Komponenten durchzuführen, und zwar mit Hilfe der optisch aktiven α-Bromcamphersulfonsäuren, deren Salze mit d- und l-cis-$(Cl_2Cr\,en_2)$· ganz wesentliche Löslichkeitsunterschiede aufweisen. Aus den Bromcamphersulfonaten der aktiven Basen lassen sich dann in einfacher Weise die übrigen aktiven Salze gewinnen.

Die Farbe der aktiven Verbindungen ist rotviolett und unterscheidet sich nicht von der der Racemsalze; dagegen bestehen aber merkliche Löslichkeitsunterschiede zwischen diesen und den aktiven Stoffen. Das molare Drehungsvermögen ist bei den untersuchten Verbindungen durchweg um einen konstanten Betrag (150°) geringer als bei den entsprechenden Kobaltsalzen. In wässeriger Lösung verschwindet die Aktivität recht schnell infolge von Autoracemisation; auffällig ist, daß man das Drehvermögen in salzsaurer Lösung wesentlich

*) Dies erklärt den S. 250 erwähnten Übergang trans→cis bei den Chloriden.

niedriger findet, während in diesem Medium die Autoracemisation viel langsamer verläuft, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Drehung bei 10 cm Schichtlänge (20°) nach			
0,5-prozentige Lösung des l-Chlorides in Wasser	1 Min.	2 Min.	10 Min.	14 St.
	$-0{,}70^0$	$-0{,}65^0$	$-0{,}50^0$	0^0
1-prozentige Lösung des l-Chlorides in halbverdünnter Salzsäure	1 Min.	30 Min.	180 Min.	14 St. 3 Tagen
	$-0{,}70^0$	$-0{,}65^0$	$-0{,}30^0$	$-0{,}15^0$ 0^0

Bei Zusatz von d-α-bromcamphersulfonsaurem Ammonium zu einer gesättigten Lösung von cis-2-Chloro-2-en-Chromichlorid scheidet sich alsbald l-cis-2-Chloro-2-en-Chromi-d-α-bromcamphersulfonat l-$[Cl_2Cr\,en_2]SO_3C_{10}H_{14}OBr$ in violetten, in Wasser ziemlich löslichen Blättchen ab; ihre Lösung zeigt die spezifische Drehung $[\alpha] = -35^0$. Verwendet man dagegen das l-α-bromcamphersulfonsaure Ammonium, so bekommt man ganz entsprechend das d-cis-2-Chloro-2-en-Chromi-l-α-bromcamphersulfonat, d-$[Cl_2Cr\,en_2]SO_3C_{10}H_{14}OBr$, das seinem optischen Antipoden durchaus gleicht und eine Drehung von $[\alpha] = -34^0$ zeigt. Wenn man aus den Mutterlaugen der Bromcamphersulfonate zuerst mit Natriumdithionat etwas racemisches Dithionat entfernt hat, so kann man die jeweilig in Lösung verbliebenen aktiven Komponenten noch mit $PtCl_6''$ ausfällen.

d-Chlorid und l-Chlorid erhält man aus den Bromcamphersulfonaten durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und Fällen mit Alkohol in violetten, sehr löslichen Nadeln. Die spezifische Drehung wässeriger Lösungen bei 20^0 war $[\alpha] = +140^0$ und -140^0, während die Lösung in halbverdünnter Salzsäure nur $[\alpha] = 70^0$ zeigte. Zahlen über die Änderung des Drehvermögens mit der Zeit sind oben angegeben.

d-Bromid und l-Bromid erhält man aus den Chloriden durch HBr; sie sind den Chloriden sehr ähnlich. Die spezifische Drehung war für d-Salz $[\alpha]\,20^0 = +124^0$ und für l-Salz $[\alpha]\,21^0 = -130^0$.

d-Nitrat und l-Nitrat werden aus dem Chlorid durch Salpetersäure gewonnen als violette, leicht lösliche Kristallpulver, deren spezifische Drehung $[\alpha] = +122^0$ und $[\alpha] = -120^0$ beträgt.

Grüne 2-Chloro-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\Cl\end{matrix}Cr\begin{matrix}Cl\\en\end{matrix}\right]R$ (trans-Verbindungen) Pfeiffer[605]).

Chlorid $(Cl_2Cr\,en_2)Cl$. Aus dem Rohprodukt (s. S. 249) entsteht durch rauchende Salzsäure zuerst ein saures Chlorid $(Cl_2Cr\,en_2)Cl \cdot HCl \cdot 2\,H_2O$ in rhombischen Täfelchen (kristallographische Messungen bei Pfeiffer[621]), das bei 100^0 in das neutrale Salz übergeht. Aus konzentrierter Lösung bildet sich ein 1-Hydrat[621]), das nach Gefrierpunktsbestimmungen das Molekulargewicht 136,6 ergibt, während sich für ein binäres Salz 139 berechnet. Mit $PtCl_6''$ entsteht Chloroplatinat $(Cl_2Cr\,en_2)PtCl_6 \cdot 12\,H_2O$ in gelbgrünen Nädelchen (Pfeiffer[621])). Über die Umwandlung in das violette Isomere s. S. 250. Mit Kaliumoxalat bildet sich $Cr_2Cl_2(C_2O_4)_2 \cdot 3\,en$, ein Derivat von grünem $(Cl_2Cr\,en_2)$· (s. S. 275).

Bromid $(Cl_2Cr\,en_2)Br$, aus Chlorid und Bromwasserstoff, rhombische Tafeln, bildet mit Äthylendiamin Luteochromibromid. Aus der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich ein Molekulargewicht von 157,8, entsprechend einer Spaltung in 2 Ionen.

Jodid $(Cl_2Cr\,en_2)J$, aus Chlorid und KJ, bildet Blättchen.

Rhodanid $(Cl_2Cr\,en_2)SCN$, aus dem Chlorid und CNS', bildet ein graustichig grünes Kristallpulver, das sich im Sonnenlicht und bei 160° dauernd violett färbt, dann aber kein cis-Salz enthält.

Nitrat $(Cl_2Cr\,en_2)NO_3$, aus Chlorid und NO_3', bildet Nadeln, die weniger löslich sind als Chlorid (Pfeiffer[605]).

Dithionat $(Cl_2Cr\,en_2)_2S_2O_6$, durch doppelte Umsetzung, bildet granatrote Nadeln mit grünem Pulver[621]).

Ammoniakverbindungen

sind bisher nicht bekannt geworden. Beim Versuch zur Darstellung aus Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalz und Salzsäure entstehen 4-Ammoniak-2-Aquo-Chromisalze.

2-Bromo-4-Ammin-Chromisalze $[Br_2CrAm_4]R$.

Äthylendiaminverbindungen.

Auch diese Verbindungen hat Pfeiffer[621]) zuerst in zwei isomeren Reihen — einer violetten und einer grünen — aufgefunden und eingehend beschrieben.

Zur Darstellung von violettem 2-Bromo-2-en-Chromibromid wird 1-Bromo-2-en-Bisaquo-Chromibromid $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}H_4O_2\\Br\end{matrix}\right]Br$ (s. S. 241) mit Bromwasserstoffsäure eingedampft oder cis-2-Rhodanato-2-en-Chromirhodanid mit Brom behandelt; die einzelnen anderen Salze ergeben sich durch Umsetzungen. Diese Verbindungen sind in Wasser ziemlich wenig löslich. Die violetten Lösungen werden schnell orangegelb unter Bildung von (cis-)2-en-2-Bisaquo-Chromisalzen; durch Bromwasserstoff erhält man den Ausgangsstoff zurück.

Zur Darstellung der grünen 2-Bromo-2-en-Chromisalze wird eine 1-Bromo-2-en-Bisaquo-Chromibromidlösung mit Bromwasserstoff und Quecksilberbromid eingedampft, wobei das Quecksilberdoppelsalz des erwähnten Bromides entsteht, das durch Schwefelwasserstoff gespalten wird. Aus der grünen Lösung des Bromides werden die anderen Salze durch Umsetzung gewonnen. Diese Verbindungen sind grün — aber nicht dichroitisch — und gut kristallisiert. Sie geben grüne Lösungen, die bald gelbrot werden unter Bildung von (trans)-2-Äthylendiamin-2-Bisaquosalzen.

Die Konstitution beider isomeren Reihen ergibt sich aus dem Fehlen der Ionenreaktionen des Broms beim Nitrat in frischen Lösungen. Die Zugehörigkeit der violetten Salze zur cis-Reihe folgt aus der wechselweisen Verwandelbarkeit des violetten 2-Bromo-Bromides und der Oxalato-2-en-Chromisalze ineinander. Demnach sind die grünen 2-Bromo-2-en-Chromisalze trans-Verbindungen. Umwandlung der cis-Form in die trans-Form findet statt, wenn man das cis-2-Bromobromid mit Bromwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid eindampft.

Violette 2-Bromo-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right]R$ (cis-Verbindungen) (Pfeiffer[621]).

Bromid $(Br_2Cr\,en_2)Br \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben) ist auch wasserfrei leicht erhältlich (Pfeiffer[618]). Seine Beziehungen zu den 1-Bromo-2-en-1-Bisaquo- und den Oxalato-2-en-Chromisalzen sind bereits erwähnt.

Jodid $(Br_2Cr\,en_2)J \cdot H_2O$, aus der frischen Bromidlösung durch KJ, bildet wenig lösliche Blättchen.

Dithionat $(Br_2Cr\,en_2)_2S_2O_6$, aus der frischen Bromidlösung und Natriumdithionat, ist wenig wasserlöslich.

Grüne 2-Bromo-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\Br\end{matrix}Cr\begin{matrix}Br\\en\end{matrix}\right]R$ (trans-Verbindungen) (Pfeiffer[621]).

Bromid $(Br_2Cr\,en_2)Br \cdot H_2O$ entsteht durch Kaliumbromid aus der von Quecksilber befreiten Lösung seines Doppelsalzes $(Br_2Cr\,en_2)HgBr_3$, dessen Darstellung oben (S. 253) beschrieben ist, in gut löslichen Täfelchen. Aus ihrer bromwasserstoffsauren Lösung entsteht ein sehr unbeständiges saures Bromid $(Br_2Cr\,en_2)Br_2H \cdot 2\,H_2O$ in grasgrünen Täfelchen.

Jodid $(Br_2Cr\,en_2)J$, aus Bromidlösung und Kaliumjodid, Nädelchen, ist viel weniger löslich als Bromid.

Rhodanid $(Br_2Cr\,en_2)SCN$, aus Bromidlösung und CNS′, glänzende Nädelchen, ist noch weniger löslich als Jodid.

Nitrat $(Br_2Cr\,en_2)NO_3$, aus Bromidlösung und Salpetersäure, glänzende flache Nadeln, ist etwa so löslich wie Jodid.

Dithionat $(Br_2Cr\,en_2)_2S_2O_6$, aus Bromidlösung und Natriumdithionat, flache Nadeln, ist noch weniger löslich als Jodid.

2-Jodo-4-Ammin-Chromisalze $[J_2CrAm_4]R$.

Bisher kennt man von dieser Reihe nur das trans-2-Jodo-2-Äthylendiamin-Chromi-Quecksilberjodid $\left[\begin{matrix}en\\J\end{matrix}Cr\begin{matrix}J\\en\end{matrix}\right]HgJ_3$, das sich beim Eindampfen von 1-Bromo-2-en-Bisaquo-Chromibromid mit Jodwasserstoff bildet. Die intensiv. grünen Blättchen sind in Wasser fast unlöslich. Die durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreite grüne Lösung wird schnell rot (Pfeiffer[621]))

2-Rhodanato-4-Ammin-Chromisalze $[(CNS)_2CrAm_4]R$.

Äthylendiaminverbindungen.

Die Rhodanato-Äthylendiaminsalze waren die zuerst bekannten Vertreter der 2-Acido-4-Amminchromisalze; sie wurden eingehend von Pfeiffer untersucht [591, 594, 595, 605]). Auch von ihnen sind die beiden möglichen sterischen Isomeren bekannt, die gelborange und rotorange gefärbt sind und sich allerdings nicht so ausgeprägt in der Farbe unterscheiden wie 2-Chloro- und 2-Bromosalze. Die mit den Rhodanatoverbindungen isomeren Isorhodanatoverbindungen konnten bisher nicht erhalten werden.

Die Verfahren zur Darstellung der 2-Rhodanato-2-en-Chromiverbindungen führen entweder nur zu einer der isomeren Formen (Nr. 1. und 2.) oder sie liefern beide nebeneinander (3. und 4.).

1. Reines cis-2-Rhodanato-2-en-Chromirhodanid entsteht beim Kochen einer Lösung von 1-Bromo-2-en-1-Bisaquo-Chromibromid (4g) mit Kaliumrhodanid (4g) und mehrfaches Umkristallisieren des ersten Produktes[605]).

2. Reines trans-2-Rhodanato-2-en-Chromirhodanid bildet sich bei längerem Erhitzen von 3-Äthylendiamin-Chromirhodanid*) auf 130° und Umkristallisieren aus heißem Wasser [591, 594, 595]).

*) Das analoge Chlorid geht dabei in die cis-Verbindung über.

3. Beim Erwärmen von Kaliumchromirhodanid (3 g) mit Äthylendiamin-1-Hydrat (1,1 g) bilden sich nebeneinander cis- und trans-2-Rhodanato-Rhodanid*); die Lösung in heißem Wasser ergibt erst die trans-, dann die cis-Form [594, 595].

4. Beim längeren Erhitzen einer Lösung von Luteo-Äthylendiamin-Chromichlorid (0,65 g) und Kaliumrhodanid (1 g) scheidet sich nach dem Konzentrieren ein Gemisch von cis- und trans-Rhodanid aus [605].

Aus den Rhodaniden sind die anderen Salze durch Einwirkung von Säuren leicht zu erhalten.

Die Konstitution dieser Verbindungen als 2-Rhodanatosalze ergibt sich daraus, daß sie**) in frischer Lösung mit $Fe^{\cdots}$ nicht die Rhodanreaktion zeigen, daß bei Umsetzungen der Rest $[(CNS)_2Cr\,en_2]$ erhalten bleibt, und daß nach den Gefrierpunkten der Lösungen eine Dissoziation in 2 Ionen stattfindet. Bei Oxydation mit Chlor werden die Gruppen CNS völlig entfernt, woraus folgt, daß Rhodanato- und nicht Isorhodanato-Reste vorhanden sind, da diese Ammoniak liefern würden (s. S. 235). Dieselbe Reaktion gestattet auch die Feststellung der Konfiguration; es liefern nämlich bei der Oxydation die gelborange Reihe grünes 2-Chloro-chlorid, die rotorange Reihe violettes Chlorid; demnach gehören die gelborangen Verbindungen der trans-Reihe, die rotorangen der cis-Reihe an***).

Bemerkenswert ist die Beständigkeit der Konfiguration der Rhodanatoverbindungen, die weder in Lösung noch beim Erwärmen auf 100° geändert wird und auch chemischen Eingriffen widersteht.

Eine unmittelbare Überführung der einen in die andere Form ist bisher noch nicht beobachtet worden; folgende Umwege führen von einer Reihe in die andere:

trans-2-Rhodanatosalz	cis-2-Rhodanato-chlorid
(gelborange)	(rotorange)
Behandlung mit Chlor ↓	Behandlung mit Chlor ↓
trans-2-Chlorosalz (grün)	cis-2-Chloro-chlorid (violett)
Isomerisation in Lösung ↓	Erwärmen mit en ↓
cis-2-Chlorosalz (violett)	3-en-Chromichlorid
Behandlung mit KCNS ↓	Behandlung mit KCNS ↓
cis-2-Rhodanatosalz	3-en-Rhodanid
(rotorange)	Erhitzen ↓
	trans-2-Rhodanato-rhodanid
	(gelborange)

Die trans-2-Rhodanato-2-en-Chromisalze sind gelborange, die cis-Verbindungen rotorange; in der Kristallform sind wesentliche Unterschiede vorhanden. Die Salze beider Reihen sind wasserlöslich, doch ist die Löslichkeit in der cis-Reihe viel geringer als in der trans-Reihe. Die Lösungen sind

*) Daneben entsteht auch 3-en-Chromirhodanid.

**) Ausgenommen natürlich das Rhodanid.

***) Zuerst wurden die cis-Verbindungen mit β, die trans-Verbindungen mit α bezeichnet.

orangefarbig und neutral; beim Erwärmen zersetzen sie sich (die Rhodanreaktion tritt dann ein).

Zahlreiche Anionen scheiden aus den Lösungen kristallisierte Niederschläge ab; ausgeprägte Unterschiede der Fällungsreaktionen sind nicht bekannt. Für die trans-Reihe kennzeichnend ist — wie auch bei den 2-Chloro- und 2-Bromo-Salzen — die Bildung saurer Halogenverbindungen.

Rotorange 2-Rhodanato-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\en\end{matrix}Cr\begin{matrix}SCN\\SCN\end{matrix}\right]R$ (cis-Verbindungen) (Pfeiffer[594, 605]).

Chlorid $[(SCN)_2Cren_2]Cl \cdot H_2O$, aus Rhodanid und Salzsäure, bildet rubinrote, monokline Nadeln (Messungen[621]), die bei 100° ihr Wasser verlieren. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,673 g Salz. Aus den Gefrierpunkten der Lösung findet man ein Molekulargewicht von 154,4; für Dissoziation in 2 Ionen berechnet sich 161,8. Ein saures Salz existiert nicht.

Bromid $[(SCN)_2Cren_2]Br \cdot H_2O$, aus dem Rhodanid und Bromwasserstoffsäure, bildet rubinrote prismatische Nadeln, die bei 100° Wasser verlieren.

Jodid ist nur in Form seines wenig löslichen, orangefarbigen Doppelsalzes $[(SCN)_2Cren_2]HgJ_3$ bekannt, das aus der Chloridlösung durch HgJ_3' gefällt wird.

Rhodanid $[(SCN)_2Cren_2]SCN$ (Darstellung s. S. 254, Nr. 1, 3, 4) bildet rotorange Schüppchen. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,68 g Salz. Das Chromirhodanid $[Cr(SCN)_2en_2]_3[Cr(SCN)_6]$[609]) ist polymer mit $[Cren_3][Cr(SCN)_6]$.

Bisulfat $[(SCN)_2Cren_2]SO_4H \cdot 1{,}5\,H_2O$, aus Rhodanid und halbverdünnter Schwefelsäure, bildet orange Nadeln.

Nitrat $[(SCN)_2Cren_2]NO_3$, aus Rhodanid und Salpetersäure, bildet Nadeln.

Gelborange 2-Rhodanato-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[\begin{matrix}en\\SCN\end{matrix}Cr\begin{matrix}SCN\\en\end{matrix}\right]R$ (trans-Verbindungen) (Pfeiffer[591, 594, 595, 605]).

Chlorid $[(SCN)_2Cren_2]Cl \cdot H_2O$. Aus dem trans-Rhodanid und Salzsäure erhält man gelborange Nadeln des sauren Chlorides $[(SCN)_2Cren_2]Cl \cdot 1{,}3\,HCl \cdot 3{,}5\,H_2O$ (Zusammensetzung etwas veränderlich!), die durch Alkohol in das neutrale Salz, rhombische (?) oder trikline Tafeln[621]) übergehen. 100 ccm Wasser lösen 6,06 g Salz. Aus den Gefrierpunkten der Lösung ergab sich das Molekulargewicht im Mittel zu 166,2; für Zerfall in 2 Ionen berechnet sich 161,8.

Bromid $[(SCN)_2Cren_2]Br \cdot xH_2O$. Aus dem Rhodanid und Bromwasserstoffsäure entsteht zuerst ein unbeständiges saures Bromid in langen Nadeln, das an der Luft oder durch Alkohol in das Neutralsalz übergeht; dieses bildet rhombische Tafeln, ist weniger löslich als das Chlorid, viel löslicher als cis-Bromid.

Rhodanid $[(SCN)_2Cren_2]SCN$(0 bis $2H_2O$) (Darstellung s. S. 254, Nr. 2, 3, 4), bildet gelborange flache Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 1,14 g des Salzes. Es ist löslich in konzentrierter Schwefelsäure, Pyridin, Acetonitril, Piperidin, Methylalkohol, Glycerin; unlöslich in Chloroform, Benzol, Amylalkohol. Es verliert sein Wasser an der Luft. Das Chromirhodanid[609]) $[(SCN)_2Cren_2]_3[Cr(SCN)_6]$ ist polymer mit $[Cren_3][Cr(SCN)_6]$.

Bisulfat $[(SCN)_2Cren_2]SO_4H \cdot 1{,}5H_2O$, aus Rhodanid und halbverdünnter Schwefelsäure, Prismen, ist sehr leicht löslich; zersetzt sich bei 100°.

Nitrat $[(SCN)_2Cren_2]NO_3 \cdot H_2O$, aus Rhodanid und Salpetersäure (1 : 3), Tafeln, ist ebenso löslich wie das Rhodanid. Aus Gefrierpunktsbestimmungen ergab sich das Molekulargewicht zu 176,9, während sich für Zerfall in 2 Ionen 175 berechnet.

Ammoniakverbindungen.

Diese Verbindungen sind erst nach den Äthylendiaminsalzen — und zwar die cis-Reihe — von Pfeiffer und Tilgner[623]) beschrieben worden.

Zur Darstellung der 2-Rhodanato-4-Ammoniak-Chromisalze wird eine Lösung von 1-Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid mit überschüssigem Kaliumrhodanid erwärmt, worauf — bei starker Konzentration — das Rhodanid oder nach Salzsäurezusatz das Chlorid auskristallisiert; dieses liefert leicht die anderen Salze.

Die cis-2-Rhodanato-4-Ammoniak-Chromisalze sind ziegel-orangerote Kristallpulver, die orangerote, neutrale Lösungen geben. Die intraradikalen Rhodanreste sind durch Fe''' nicht nachweisbar. Durch Chlor werden sie in $[ClCr(NH_3)_4H_2O]Cl$ — den Ausgangsstoff — verwandelt. Dieser vermittelt auch die Beziehung zu den Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalzen, woraus sich die Zugehörigkeit dieser 2-Rhodanatoverbindungen zur cis-Reihe ergibt. Die trans-Reihe ist bisher nicht bekannt.

2-Rhodanato-4-Ammoniak-Chromisalze $[(SCN)_2Cr(NH_3)_4]R$ (cis-Verbindungen) (Pfeiffer und Tilgner[623]).

Chlorid $[(SCN)_2Cr(NH_3)_4]Cl$ (Darstellung siehe oben). Bei 16° enthalten 100 ccm Lösung 1,97 g des Salzes. Aus der Lösung werden durch Br', J' und $PtCl_6''$ die entsprechenden Salze ausgefällt; S_2O_6'' fällt nicht. Ein Chlorid der gleichen Zusammensetzung wurde von v. Halban[599]) durch Erhitzen von 1-Rhodanato-5-Ammoniak-Chromirhodanid*) auf 130 bis 140°, Behandlung des Rückstandes — nach Ausziehen mit kaltem Wasser — mit heißem Wasser und Fällen mit Salzsäure erhalten. Ob es mit dem ersten identisch ist oder der trans-Reihe angehört, ist nicht bekannt.

Bromid $[(SCN)_2Cr(NH_3)_4]Br$, dargestellt wie das Chlorid, ist diesem sehr ähnlich, ziegel-orangerot; Rhodanid $[(SCN)_2Cr(NH_3)_4]SCN$ (Darstellung siehe oben), dunkelorangerot; Nitrat $[(SCN)_2Cr(NH_3)_4]NO_3$, aus dem Chlorid und Salpetersäure, dunkelziegelrotes Kristallpulver, ist gut löslich; Sulfat $[(SCN)_2Cr(NH_3)_4]_2SO_4$, aus festem Chlorid und konzentrierter Schwefelsäure, ziegel-orangerote Kriställchen, ist sehr leicht löslich.

Oxalato-4-Amminchromisalze $\left[Cr\begin{matrix}C_2O_4\\Am_4\end{matrix}\right]R$.

Die bei den 2-Acidoverbindungen mit einwertigen Säureresten auftretende Stellungsisomerie ist bei den Oxalatoverbindungen nicht mehr vorhanden; dies erklärt sich am ungezwungensten in der Weise, daß man annimmt, ein zweiwertiger Säurerest könne nur in cis-Stellung, nicht aber in trans-Stellung gebunden werden, was aus manchen der organischen Chemie entnommenen

*) Neben 3-Rhodanato-3-Ammoniak-Chrom.

Gründen als wahrscheinlich gelten kann. Diese Annahme bildet die Grundlage der Konfigurationsbestimmungen bei den 2-Acido-4-Amminen.

Die Äthylendiaminverbindungen

wurden im Wernerschen Laboratorium von Schwarz[601]) und Werner[1324]) untersucht; später auch von Pfeiffer[605]).

Zur Darstellung der Oxalato-2-en-Chromisalze erhitzt man nach Werner[1324]) Kalium-Chromioxalat (100 g) mit Äthylendiamin (320 ccm der 10proz. Lösung*)) zum Sieden, wobei eine violette Flüssigkeit entsteht, aus der sich beim Erkalten ein purpurroter kristallinischer Niederschlag von $\left[Cr\begin{smallmatrix}en_2\\C_2O_4\end{smallmatrix}\right]\left[Cr_{(C_2O_4)_2}^{en}\right]$ abscheidet. Dieser wird nach dem Trocknen mit viel Salzsäure angerieben und die Lösung mit Kaliumjodid gesättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich 1-Oxalato-2-en-Chromijodid als hellgelbroter Niederschlag aus. Dies liefert mit Silbernitrat eine Lösung, aus der man das Nitrat — den Ausgangsstoff für die anderen Salze — erhält.

Die 1-Oxalato-2-en-Chromisalze sind gelbrote, gut kristallisierte, in Wasser durchweg sehr wenig lösliche Verbindungen. Ihre orangerote Lösung wird beim Stehen und schnell beim Erhitzen violettrot, indem sich wahrscheinlich zuerst Oxalato-1-en-2-Aquo-Chromisalz und später Kalium-Chromioxalat bildet beide Verbindungen ließen sich aus den gekochten Lösungen isolieren.

Mit warmer Salzsäure gehen die Oxalatoverbindungen in die (violetten) cis-2-Chloro-2-en-Chromisalze über.

Das Ion $[C_2O_4Cren_2]\cdot$ gibt charakteristische, wenig lösliche Fällungen mit $PtCl_6''$, $Fe(CN)_6'''$ und Cr_2O_7''; auch SCN', Br', J', $AuCl_4'$, C_2O_4'' fällen die konzentrierte Chloridlösung. Dagegen fällen nicht Cl', NO_3', SO_4'', CN' PO_4''', CrO_4''.

Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich aus dem Fehlen der C_2O_4''-Reaktionen, sowie daraus, daß der Rest $(C_2O_4Cren_2)$ bei Umsetzungen erhalten bleibt.

1-Oxalato-2-Äthylendiamin-Chromisalze $\left[(C_2O_4)Cr\begin{smallmatrix}en\\en\end{smallmatrix}\right]R$

(Schwarz[601]), Pfeiffer[605]), Werner[1324])).

Chlorid $(C_2O_4Cren_2)Cl\cdot H_2O$, aus Nitrat und Salzsäure durch Fällung mit Alkohol, Nädelchen, ist leichter löslich als die übrigen Salze und verliert sein Wasser bei 100 bis 110°.

Bromid $(C_2O_4Cren_2)Br\cdot H_2O$, wie das Chlorid dargestellt, Blättchen, ist sehr wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich; gibt bei 100 bis 110° sein Wasser ab.

Jodid $(C_2O_4Cren_2)J$ (Darstellung siehe oben; zur Reinigung wird es aus warmem Wasser umkristallisiert), glänzende Nädelchen, ist sehr wenig in kaltem und heißem Wasser löslich.

Nitrat $(C_2O_4Cren_2)NO_3$ (Darstellung siehe oben), Nädelchen, ist leichter löslich als Jodid.

---

*) Nach der älteren Vorschrift[601]) werden nur 154 ccm Äthylendiaminlösung benutzt; diese Arbeitsweise ist aber besser zur Gewinnung der 2-Oxalato-Äthylendiamin-Chromiate geeignet (s. S. 274).

Rhodanid $(C_2O_4Cren_2)CNS$, aus dem Chlorid durch KCNS, Blättchen (Werner[1324]).

Verbindung mit dem 2-Oxalato-1-en-Chromirest $Cr_2en_3(C_2O_4)_3$ s. S. 274.

Chromioxalat $[(C_2O_4)Cren_2][Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ ist isomer mit $[Cren_2(H_2O)_1][Cr(C_2O_4)_3]$ ((s. S. 223).

Ammoniakverbindungen.

Zur Darstellung der 1-Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalze erhitzt Pfeiffer[607]) eine Lösung von 1-Chloro-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid mit Ammoniumoxalat, bis der zuerst entstandene rotviolette Niederschlag (Chlorooxalat) wieder in Lösung gegangen ist. Aus der abgekühlten orangefarbenen Lösung fällt Kaliumjodid das Jodid, Kaliumnitrat das Nitrat; aus diesem sind durch die Säuren Chlorid und Bromid leicht herstellbar.

Die 1-Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalze sind orangefarbig, gut kristallisiert und in Wasser löslich. Ihre orangefarbige, einigermaßen konzentrierte Lösung gibt orange bis gelbrote kristallisierte Niederschläge mit J', NO_3', $PtCl_6''$, CrO_4'' und Cr_2O_7''. S_2O_6'' fällt sie fast quantitativ ziegelrot. Beim Erwärmen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure gehen die Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalze in 1-Chloro- oder 1-Bromo-4-Ammoniak-1-Aquosalze über, aus denen sie durch Ammoniumoxalat entstehen. Die analogen Äthylendiaminverbindungen liefern dagegen mit Salzsäure cis-2-Chloro-2-en-Chromisalze. Die Reaktionen des Oxalatrestes sind nicht vorhanden.

1-Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalze $[C_2O_4Cr(NH_3)_4]R$ (Pfeiffer[607]).

Chlorid $[C_2O_4Cr(NH_3)_4]Cl$, aus Nitratlösung durch konzentrierte Salzsäure, bildet glänzend orange Blättchen.

Bromid $[C_2O_4Cr(NH_3)_4]Br\cdot 0{,}5H_2O$, aus Nitrat und Bromwasserstoffsäure (als Nebenprodukt entsteht leicht $[BrCr(NH_3)_4H_2O]Br_2$), bildet orange Blättchen.

Jodid $[C_2O_4Cr(NH_3)_4]J\cdot H_2O$ (Darstellung siehe oben), glänzende Prismen, ist bei 100° zersetzlich.

Nitrat $[C_2O_4Cr(NH_3)_4]NO_3\cdot H_2O$ (Darstellung siehe oben; von Werner und Surber[1324]) auch aus $[Cr(H_2O)(NH_3)_5](NO_3)_3$ und Oxalsäure erhalten), orangerote Nadeln, ist weniger löslich als Chlorid und Bromid.

Verbindung mit $[Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]'$ s. S. 273.

2-Acido-3-Ammin-1-Aquo-Chromisalze $\left[\begin{matrix}R_2\\CrAm_3\\H_2O\end{matrix}\right]R$.

Chloroverbindungen.

Die Darstellung der Chlororeihe dieses Verbindungstypus ist erst in neuerer Zeit A. Werner[615]) geglückt; es sind nur Ammoniakverbindungen bekannt. Die theoretisch möglichen Isomeriefälle wurden zuerst nicht aufgefunden, scheinen aber von Riesenfeld und Seemann verwirklicht zu sein[629]).

2-Chloro-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze $[Cl_2Cr(NH_3)_3(H_2O)]R$ (Werner[615])).

Das Chlorid dieser Reihe wird erhalten, wenn man Chromtetroxyd-3-Ammoniak (s. S. 423) mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei Reduktion eintritt, und das aus der violetten Lösung abgeschiedene

graugrüne Salz aus Salzsäure umkristallisiert. Riesenfeld und Seemann[629]) erhielten das Chlorid unmittelbar durch Eintragen von $CrO_4 \cdot 3NH_3$ in gekühlte verdünnte Salzsäure (rote Lösung) und Zusatz starker Salzsäure.

Die 2-Chloro-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze sind blaue, gut kristallisierte Verbindungen, die zum Teil starken Dichroismus (rotviolettblau*)) zeigen und sich demnach auch in dieser Beziehung den analog zusammengesetzten Kobaltsalzen, den „Dichroverbindungen", nähern. Sie geben mit Wasser blaue Lösungen und können aus der frischen Lösung unverändert gefällt werden. Trotz der blauen Farbe dieser Salzreihe ist es nach Werner[1165]) wahrscheinlich, daß sie den grünen trans-2-Acido-Äthylendiamin-Chromisalzen entsprechen, weil das Chlorid aus dem ebenfalls grünen 2-Bromo-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromibromid über $[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3](NO_3)_3$ erhalten werden kann.

Chlorid $[Cl_2Cr(NH_3)_3(H_2O)]Cl$ (Darstellung siehe oben); ganz rein wird es nur aus dem Nitrat erhalten. Es bildet rot(braun)-violette Kristalle, deren Pulver grünblau erscheint. Zwei Isomere dieses Chlorides haben Riesenfeld und Seemann[629]) beschrieben. Wird nämlich $CrO_4 \cdot (NH_3)_3$ mit konzentrierter Salzsäure behandelt, so entsteht eine hellgrüne Lösung, aus der sich graue Nadeln $[Cl_2Cr(NH_3)_3(H_2O)]Cl$, die in der Kälte unlöslich sind, absetzen. Erwärmt man die salzsaure blaue Lösung des rotvioletten Chlorides auf 60°, so wird sie grün und setzt dann dunkelgrüne Nadeln der angegebenen Formel ab, die eine grüne Lösung geben. Alle drei Isomeren entstehen auch aus $[(NO_3)Cr(NH_3)_3(H_2O)_2](NO_3)_2 + HCl$. Es handelt sich hier nach Riesenfeld und Seemann um räumliche Isomerie; die Zahl der Isomeren entspricht der Wernerschen Theorie.

Jodid $[Cl_2Cr(NH_3)_3H_2O]J$ entsteht aus der Chloridlösung durch Kaliumjodid; Sulfat $[Cl_2Cr(NH_3)_3H_2O]_2SO_4$ aus dem Chlorid und Schwefelsäure in blauen bis rötlichblauen Nadeln; Nitrat $[Cl_2Cr(NH_3)_3H_2O]NO_3$ aus Chlorid und Salpetersäure in graublauen Nadeln.

Bromoverbindungen.

Zur Herstellung dieser Stoffe ging Werner[1165]) vom 3-Ammoniak-Chromtetroxyd $3NH_3 \cdot CrO_4$ aus, das auch Riesenfeld und Seemann[629]) zur Gewinnung der entsprechenden Chlororeihe benutzt hatten. Werden 5 g $3NH_3 \cdot CrO_4$ in 50 g gut gekühlte Bromwasserstoffsäure (von der Dichte 1,49) eingetragen und die Lösung mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung versetzt, so scheidet sich das Bromid dieser Reihe aus, aus dem durch doppelte Umsetzung der frischen Lösung die übrigen Salze zu erhalten sind.

Die 2-Bromo-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze sind klein kristallisiert und intensiv grün gefärbt; in Wasser sind sie ziemlich wenig mit grüner Farbe löslich; die Färbung schlägt aber bald in blaurot um. Werner[1165]) nimmt an, daß diese Verbindungen der trans-Reihe angehören, weil sie in der Farbe vollständig mit den trans-2-Chloro- und trans-2-Bromo-2-en-Chromisalzen übereinstimmen.

Bromid $[Br_2Cr(NH_3)_3H_2O]Br$; Darstellung siehe oben.

Jodid $[Br_2Cr(NH_3)_3H_2O]J$, aus dem Bromid und KJ; wenig löslich.

*) Dies erklärt wohl zum Teil die schwankenden Angaben über die Farbe der Stoffe.

Rhodanid $[Br_2Cr(NH_3)_3H_2O]CNS$, aus Bromid und KCNS.
Sulfat $[Br_2Cr(NH_3)_3H_2O]_2SO_4$, aus Bromid und H_2SO_4.
Nitrat $[Br_2Cr(NH_3)_3H_2O]NO_3$, aus Bromid und HNO_3; wenig löslich.

Wird aus der konzentrierten Lösung des Bromides durch $Ag^{\cdot}$ das ionisierbare Brom entfernt und die Lösung dann mit HCl gesättigt, so gelangt man zu den 2-Chloro-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalzen (Werner[1165]).

2-Acido-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $\left|\begin{matrix}R_2\\CrAm_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right|R.$

Durch Untersuchungen von Pfeiffer ist unsere Kenntnis dieser Klasse einigermaßen erweitert worden, was deswegen von Interesse ist, weil hier nach den Wernerschen Anschauungen eine größere Anzahl von Raumisomeren zu erwarten wäre, die allerdings bisher noch nicht aufgefunden werden konnten. — Infolge ihres intraradikalen Wassergehaltes zeigen diese Stoffe schon starke Annäherung an normale grüne Chromisalze.

2-Chloro-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $[Cl_2Cr(Am)_2(H_2O)_2]R$.

2-Chloro-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromichlorid $[Cl_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl$ entsteht einerseits beim längeren Aufbewahren von 2-Ammoniak-4-Aquo-Chromichlorid*) (S. 225) im geschlossenen Gefäß (viel langsamer über Schwefelsäure), andererseits bei durchgreifender Oxydation von Reineckes Salz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]K$ mit Chlor (s. S. 270), wobei die dunkelrote Lösung zuerst violett, dann grün wird. Durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Salzsäure wird es gereinigt. Es bildet glänzend hellgrüne Blätter oder Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, nicht löslich in Äther. In der Kälte fällt mit $Ag^{\cdot}$ nur $^1/_3$ des Gesamtchlors aus, was seine Konstitution beweist (Werner und Klien[597]).

Die 2-Chloro-2-Pyridin-2-Aquo-Chromisalze $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]R$ (Pfeiffer[611]) bilden sich bei der Behandlung von 2-Chloro-1-Hydroxo-2-Pyridin-1-Aquo-Chrom (S. 266) mit Säuren; durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit den entsprechenden Säuren werden sie gereinigt. Es sind gut kristallisierte, grüne Verbindungen, die in verdünnten Säuren und absolutem Alkohol löslich, in Äther und Aceton unlöslich sind. Durch Wasser werden sie hydrolysiert unter Bildung des Ausgangsstoffes. Die zwei intraradikalen Chloratome zeigen keine Ionenreaktion.

Chlorid $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$, glänzende Blättchen, ist isomer mit $[Cl_3CrPy_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (vgl. S. 266). Beide Isomeren entstehen nebeneinander durch Erhitzen von $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot 2\,H_2O$ (S. 226) in geschlossenem Gefäß. Das Doppelsalz $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl \cdot PyHCl$ bildet grüne Nadeln, ebenso
Bromid $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]Br \cdot 3\,H_2O$ und
Nitrat $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot 2\,H_2O$.

2-Bromo-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $[Br_2CrAm_2(H_2O)_2]R$.

2-Bromo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid $[Br_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Br$ bildet sich ganz analog dem 2-Chlorochlorid aus $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]Br_3$ (S. 225) und bei Oxydation von Reineckes Salz mit Brom. Eine Lösung

*) Beim Erwärmen und in Lösung zersetzt sich die Verbindung.

von 50 g $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]NH_4$ (S. 271) in 380 g Wasser wird mit 450 g Brom oxydiert, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf (Werner[1.25]). Auch kann es durch Oxydation von α-3-Rhodanato-2-Ammoniak-Bisaquo-Chrom (S. 267) mit Brom erhalten werden. Gereinigt wird es wie das 2-Chlorochlorid. Es bildet grüne Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig, in Äther nicht löslich sind. Mit $Ag^{\cdot}$ fällt in der Kälte nur $^1/_3$ des Broms, was seine Konstitution beweist.

Über die Umwandlung des 2-Chlorochlorides und 2-Bromobromides in 2-Ammoniak-4-Aquo-Chromisalze vgl. S. 225 (Werner und Klien[597]).

Pyridinverbindungen $[Br_2CrPy_2(H_2O)_2]R$ (Pfeiffer[611]).

Beim Erhitzen von violettrotem 2-Pyridin-4-Aquo-Chromibromid (S. 226) in geschlossenem Gefäß auf 60 bis 65° oder bei längerem Aufbewahren erhält man eine dicke grüne Schmelze, aus der Bromwasserstoffsäure das Bromid dieser Reihe fällt, das durch Lösen und Fällen mit Bromwasserstoff gereinigt werden kann. Durch Umsetzung mit Salpetersäure oder Kaliumjodid erhält man daraus Nitrat und Jodid. In ihren Eigenschaften sind diese Verbindungen den 2-Chlorosalzen ganz analog; insbesondere werden sie auch durch Wasser unter Bildung von $[Br_2(OH)CrPy_2(H_2O)]$ hydrolysiert.

Bromid $[Br_2CrPy_2(H_2O)_2]Br \cdot 4\,H_2O$, grüne Tafeln, ist isomer mit $[CrPy_2(H_2O)_4]Br_3 \cdot 2\,H_2O$, in das es wieder zurückverwandelt werden kann;

Jodid $[Br_2CrPy_2(H_2O)_2]J \cdot 4\,H_2O$, dunkelgrüne Nadeln;

Nitrat $[Br_2CrPy_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot 4\,H_2O$.

2-Hydroxo-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $\left[\begin{matrix}(OH)_2\\ Cr\ Am_2\\ (H_2O)_2\end{matrix}\right]R$.

Pyridinverbindungen $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]R$ (Pfeiffer[610, 619]).

Die Darstellung der 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromisalze ist wegen ihrer nahen Beziehungen zu den 2-Pyridin-4-Aquo-Chromisalzen bereits dort (S. 226) beschrieben. Außerdem gibt es aber, wie Pfeiffer[619]) gezeigt hat, noch verschiedene andere Wege, um zu den 2-Hydroxo-Verbindungen zu gelangen. Es bestehen nämlich in wässeriger Lösung folgende Gleichgewichte:

$[CrPy_2(H_2O)_4]^{\cdots} \rightleftarrows [CrPy_2(H_2O)\,(OH)]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$

$[CrPy_2(H_2O)_3(OH)]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows [CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]^{\cdot} + H^{\cdot}$

$[CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]^{\cdot} \rightleftarrows [CrPy_2(H_2O)(OH)_3] + H^{\cdot}$

Demnach kann man durch Zusatz von Basen oder Säuren diese vier Verbindungen ineinander umwandeln und durch geeignete Fällungsmittel einzeln ausfällen. Für die Bereitung der 2-Hydroxo-Verbindungen haben sich essigsaure Lösungen als geeignet erwiesen.

Die 2-Hydroxo-2-Pyridin-2-Aquo-Chromisalze sind gut kristallisiert und zeigen graue Farbe in verschiedenen Tönen. Die Halogenide sind nur wenig, Nitrat, Rhodanid, Sulfat reichlich in Wasser löslich; in Säuren lösen sie sich mit roter Farbe unter Bildung von 2-Pyridin-4-Aquo-Chromisalzen (Pfeiffer[619]).

Chlorid $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$ (Darstellung s. S. 226), graugrüne Blättchen, ist sehr wenig löslich[598, 619]), desgleichen

Bromid $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]Br$[598]) und

Jodid $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]J$; dieses wird aus essigsaurer Lösung des

Chlorides oder wässeriger Lösung des Sulfates mit Kaliumjodid oder aus $[(OH)_3CrPy_2(H_2O)]$ durch Jodwasserstoff dargestellt [619]).

Rhodanid $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]SCN$ entsteht aus $[(OH)CrPy_2(H_2O)_3](SCN)_2$ (S. 244) durch Pyridin oder aus dem Dihydroxosulfat durch Ammoniumrhodanid als graubraunes Pulver, das eine graugrüne Lösung gibt [619]).

Sulfat $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$ ist grauviolett, in Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich bald. Die frische Suspension in Wasser gibt mit Ammoniak $[(OH)_3CrPy_2(H_2O)]$ [610, 619]) (s. S. 268).

Nitrat $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]NO_3$ entsteht aus $[(OH)_3CrPy_2(H_2O)]$ und Salpetersäure. Es ist blaustichig grau, in Wasser löslich [619]).

Ammoniakverbindungen $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]R$ (Werner und Dubsky [622]).

Ebenso wie die Pyridinsalze stehen auch diese Verbindungen in sehr engen Beziehungen zu den 2-Ammin-4-Aquosalzen, sie sind sogar früher von Werner und Klien [597]) als basische 2-Ammoniak-4-Aquo-Chromisalze $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]^{O}_{R}$ betrachtet worden, und erst später haben Werner und Dubsky die oben angegebene Formulierung vorgeschlagen. In der Tat läßt sich die Formel $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]^{O}_{R}$ auch auffassen als $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]R + 1\,H_2O$, und da das „Kristallwasser" leicht entfernbar ist, z. T. auch ganz fehlt, so ist die letzte Formulierung vorzuziehen. Im übrigen aber verhalten sich die 2-Hydroxoverbindungen zu den 2-Ammoniak-4-Aquosalzen genau wie „basische" Salze zu ihren Neutralsalzen.

Darstellung und Eigenschaften der 2-Hydroxo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromisalze sind bereits allgemein auf S. 225 besprochen.

Chlorid $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$, aus $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]Cl_3$ und Ammoniak oder aus essigsaurer Lösung des folgenden Bromides durch Rubidiumchlorid, ist hellilafarbig.

Bromid $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Br \cdot H_2O$ entsteht aus $[Br_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Br$ und Pyridin als hellila, kristallisierter Niederschlag, gibt bei 60° $1\,H_2O$ ab. Die essigsaure — rote — Lösung, die 2-Ammoniak-4-Aquosalz enthält, gibt bei Umsetzungen leicht die anderen 2-Hydroxoverbindungen. Von kaltem Essigsäureanhydrid wird das Bromid nicht angegriffen, in der Hitze tritt Zersetzung ein (Dubsky [1327]).

Jodid $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]J$ entsteht aus Bromid und Kaliumjodid, Rhodanid $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]SCN$ aus Bromid und Kaliumrhodanid, rosafarbig, Dithionat $[(OH)_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]_2S_2O_6$ aus Bromid und $Na_2S_2O_6$, blaulila.

1-Oxalato-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze $[(C_2O_4)CrAm_2(H_2O)_2]R$.

Die Untersuchung der Äthylendiaminverbindungen ist von Werner [1324]) in Verbindung mit Blatter durchgeführt worden. Ein von Schwarz [601]) als Nitrat dieser Reihe betrachtetes Salz, das beim Erhitzen der Lösung von 1-Oxalato-2-Äthylendiamin-Chrominitrat als dunkelroter Kristallniederschlag entsteht, ist nach Werner noch nicht hinreichend aufgeklärt.

Bromid $[(C_2O_4)Cren(H_2O)_2]Br \cdot H_2O$ erhält man, wenn das S. 259 erwähnte $[(C_2O_4)Cr(en)_2][(C_2O_4)_2Cr\,en]$ oder das weiterhin beschriebene

$[enCr(C_2O_4)_2]K \cdot KJ$ (S. 274) mit gesättigter Bromwasserstoffsäure teigig angerührt und nach einiger Zeit mit Bromwasserstoffsäure ausgelaugt wird, aus dem roten Filtrat nach einigem Stehen als rotes Kristallpulver, das aus Wasser umkristallisiert werden kann. Es gibt mit Wasser und wenig konzentriertem Ammoniak eine dunkelviolette Flüssigkeit, aus der sich ein violettes Pulver, das 1-Oxalato-1-Hydroxo-1-Äthylendiamin-1-Aquo-Chrom $[en(H_2O)Cr(OH)(C_2O_4)]$ abscheidet. Dieses liefert bei der Behandlung mit Salzsäure das

Chlorid $[(C_2O_4)Cr en(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$, ein rotes, ziemlich lösliches und zersetzliches Kristallpulver.

Nitrat $[(C_2O_4)Cren(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$ entsteht aus der Hydroxoverbindung und Salpetersäure als rotes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Kristallpulver, nicht beständig.

Oxalat $[(C_2O_4)Cren(H_2O)_2]_2C_2O_4 \cdot H_2O$, aus der konzentrierten Lösung des Bromides durch Kaliumoxalat, ist hellrot, in Wasser wenig löslich.

Eine hierher gehörige Ammoniakverbindung, nämlich $[(C_2O_4)Cr(NH_3)_2(H_2O)_2][(C_2O_4)_2Cr(NH_3)_2]$ wurde von Werner[1325]) gelegentlich als Nebenprodukt erhalten (s. S. 273).

2-Acido-4-Aquo-Chromisalze $\left[Cr\begin{matrix}R_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]R$.

Zu dieser Verbindungsreihe sind diejenigen wasserhaltigen Chromisalze zu rechnen, bei denen nur ein Säurerest als Ion fungiert (vgl. S. 87ff.). Bewiesen ist ein derartiges Verhalten bisher nur für das dunkelgrüne Chromichlorid, das Chlorobromid $[Cl_2Cr(H_2O)_4]Br$ und das analoge Bromid (Werner und Gubser[592, 596]), Bjerrum[519])). Auch einige Doppelsalze sind hierher zu rechnen, und es darf wohl kein Zweifel sein, daß bei manchen anderen Salzen ähnliche Verbindungen vorhanden sind. Auch bei diesen Salzen wären räumliche Isomere möglich.

IV. Die nichtdissoziierenden Verbindungen $\left[Cr\begin{matrix}R_3\\Am_3\end{matrix}\right]$.

Austritt von 3 Amminresten aus den 6-Amminverbindungen führt zu Stoffen der empirischen Zusammensetzung $CrAm_3R_3$, wobei alle Säurereste Funktionswechsel erfahren, so daß $\left[Cr\begin{matrix}Am_3\\R_3\end{matrix}\right]$ überhaupt nicht mehr dissoziieren kann.

Man hat nun zwar beim Chrom einige wenige Stoffe dieses Typus dargestellt; der Nachweis, daß es sich tatsächlich um nicht dissoziierende Verbindungen handelt, hat sich aber nicht überall erbringen lassen. Auch dort, wo dieser Nachweis nicht möglich war, stimmen indessen die betreffenden Stoffe in ihren Eigenschaften so nahe mit denen anderer nicht dissoziierender Reihen überein, daß man sie vorläufig diesem Typus zuzählen kann.

Übrigens gehören nicht alle Verbindungen der empirischen Zusammensetzung $CrAm_3R_3$ diesem Typus an, sondern nur diejenigen, die nur 1 Atom Chrom in der Molekel enthalten. Eine Reihe anderer Verbindungen der gleichen Zusammensetzung mit mehreren Chromatomen in der Molekel entsteht durch Vereinigung chromhaltiger Kationen mit chromhaltigen Anionen; diese werden unter den betreffenden Anionen besprochen werden.

Außer den reinen Amminverbindungen vom Typus CrX_3R_3 kennt man auch solche, die an Stelle von Ammin auch Wasser enthalten, doch sind nirgends vollständige Reihen untersucht worden.

Auch bei diesem Typus liegt nach den Wernerschen Anschauungen die Möglichkeit zu zahlreichen Isomerien vor, von denen aber mit Sicherheit nichts bekannt ist.

3-Acido-3-Ammin-Chromisalze $\left[Cr\begin{matrix}Am_3\\R_3\end{matrix}\right]$.

Fluoroverbindungen.

3-Fluoro-3-Pyridin-Chrom (F_3CrPy_3) erhielt Costachescu[1212] bei zweistündigem Erhitzen von violettem $[Cr(H_2O)_6]F_3$ mit überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad in violetten, luftbeständigen Kriställchen; es ist leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe, auch in Alkohol und Chloroform löslich. Das molare Leitvermögen der wässerigen Lösung ist äußerst gering. Die Lösung zeigt weder die Reaktionen von F' noch von $Cr\cdots$ und gibt keine Niederschläge mit $PtCl_6''$, PO_4''', Cl', SO_4'' und $Fe(CN)_6'''$.

Ein Hydrat $(F_3CrPy_3)\cdot H_2O$ entsteht[1212], wenn $[Cr(H_2O)_6]F_3\cdot 3H_2O$ mit überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad erhitzt wird, in dunkelvioletten Kristallen, die in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigsäure löslich sind. Auch das Leitvermögen der wässerigen Lösung dieses Stoffes ist fast gleich null; ihre Reaktionen weichen von denen des Anhydrides nicht ab.

Chloroverbindungen.

3-Chloro-3-Ammoniak-Chrom $[Cl_3Cr(NH_3)_3]$ (Werner[1165]) entsteht, wenn man 5 g 3-Ammoniak-Chromtetroxyd (s. S. 423) in 50 ccm gekühlte konzentrierte Salzsäure einträgt, den entstehenden blaugrünen Niederschlag (der 2-Chloro-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromichlorid enthält) abfiltriert und das Filtrat 2 Tage stehen läßt, wobei reichliche Kristallisation erfolgt. Die grünstichig blauen Kristalle sind in kaltem Wasser äußerst wenig, in warmem Wasser mit blauer Farbe löslich. Aus dieser Lösung können 2-Chloro-3-Ammoniak-1-Aquo-Chromisalze abgeschieden werden.

3-Chloro-3-Pyridin-Chrom (Cl_3CrPy_3) (Pfeiffer[590, 591, 617]). Beim Auflösen von violettem Chromichloridanhydrid in heißem Pyridin entsteht eine grüne Lösung, aus der sich beim Erkalten grüne Kristalle (Blättchen) der angegebenen Zusammensetzung abscheiden (weitere bequeme Darstellungsweise siehe bei Pfeiffer[617]). Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, löslich dagegen in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Pyridin, Chloroform, Glykol und Glycerin, was dafür spricht, daß ein nicht dissoziierender Komplex vorliegt[590]). Hierfür ist auch besonders die Tatsache maßgebend, daß sie sich in konzentrierter Salpetersäure löst und aus der Lösung durch Wasser unverändert gefällt wird[617]).

$CrPy_3Cl_3$ geht mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure in früher (S. 101) beschriebene Chromi-Pyridiniumhalogenide über. Mit Äthylendiamin bildet es leicht Luteo-Äthylendiaminchromisalze und daneben auch andere komplexe Ammine[590]).

3-Chloro-3-Schwefelharnstoff-Chrom $[Cr(SCN_2H_4)_3Cl_3]$. Beim Eindampfen einer Lösung von dunkelgrünem Chromichlorid (2,5 g) mit Schwefelharnstoff (2,8 g) erhält man nach dem Ausziehen des überschüssigen

Schwefelharnstoffs braunschwarze Kristalle der angegebenen Zusammensetzung, die in Wasser nur unter Zersetzung, in organischen Lösungsmitteln gar nicht löslich sind. Auch bei 120° tritt Zersetzung ein (Pfeiffer[600]).

3-Chloro-3-Alkohol-Chrom und 3-Bromo-3-Alkohol-Chrom sind bereits auf S. 86 besprochen.

Rhodanatoverbindungen.

3-Rhodanato-3-Ammoniak-Chrom $[Cr(SCN)_3(NH_3)_3]$ entsteht neben 2-Rhodanato-4-Ammoniak-Chromirhodanid bei längerem Erhitzen von 1-Rhodanato-5-Ammoniak-Chromirhodanid (S. 235) auf 130 bis 140°. Es hinterbleibt nach dem Ausziehen des Reaktionsproduktes mit kaltem und heißem Wasser als hellrosa Pulver, das in Wasser sehr wenig löslich ist. Ebenso ist es unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, dagegen löslich in Piperidin, Chinolin, Benzylamin, Acetonitril und besonders leicht in Aceton (Werner und v. Halban[599, 615a]).

Sehr nahe verwandt mit $\left[Cr\begin{matrix}(SCN)_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]$ ist das 3-Rhodanato-2-Ammoniak-1-Anilin-Chrom $[(SCN)_3Cr(NH_3)_2(C_6H_5NH_2)]$, das nach Werner[1378]) bei Einwirkung von Anilin auf $[(SCN)_3Cr(H_2O)_2(NH_3)_2]$ (S. 267) neben $[(SCN)_3Cr(NH_3)_2(OH)]H \cdot C_6H_5NH_2$ als hellrotes, in Wasser unlösliches Kristallpulver entsteht.

3-Acido-2-Ammin-1-Aquo-Chromisalze $\left[\begin{matrix}R_3\\Cr\ Am_2\\H_2O\end{matrix}\right]$

Fluoroverbindungen.

3-Fluoro-2-Pyridin-1-Aquo-Chrom $[F_3CrPy_2(H_2O)]$ entsteht nach Costachescu[1242]), wenn die Chloroformlösung der Verbindung $[F_3CrPy_3] \cdot H_2O$ (S. 265) vorsichtig auf dem Wasserbad eingedampft wird, als grauviolettes Pulver, das sich (violett) in Wasser löst. Molares Leitvermögen (μ) bei 18°:

v =	100	500	1000 l/Mol
$\mu_{18°}$ =	20,9	23	23,8 rez. Ohm.

Die Lösung gibt weder F′- noch Cr‴-Reaktionen. Die Verbindung kann durch Erhitzen mit Pyridin wieder in $[F_3CrPy_3]$ zurückverwandelt werden.

Chloroverbindungen.

3-Chloro-2-Pyridin-1-Aquo-Chrom $[Cl_3CrPy_2(H_2O)] \cdot H_2O$ entsteht durch Erwärmen von $[CrPy_2(H_2O)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$ (S. 226) in geschlossenem Gefäß auf 75° neben dem Isomeren $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$, von dem es auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in Salzsäure getrennt wird. Es ist ein gelbgrünes Pulver, das sich nur wenig in Wasser, dagegen in vielen organischen Lösungsmitteln löst. Die Verbindung kann unmittelbar in das erwähnte Isomere übergeführt werden (Pfeiffer[611]).

2-Chloro-1-Hydroxo-2-Pyridin-1-Aquo-Chrom $[Cl_2(OH)CrPy_2(H_2O)]$ entsteht durch Pyridin aus einer Lösung von $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$ (S. 261) als fahlgrünes, kleinkristallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Es geht durch Säuren leicht in Salze $[Cl_2CrPy_2(H_2O)_2]R$ über; mit Ammoniak liefert es $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]Cl$ (Pfeiffer[610]).

Rhodanatoverbindungen.

3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom $[Cr(SCN)_3(NH_3)_2(H_2O)_2]$ tritt in 2 Isomeren auf, die als α- und β-Verbindung unterschieden werden. Die erste wurde von Nordenskjöld [581]), die letzte von Richter [588]) aufgefunden; dieser hat auch die unten besprochene Ansicht vertreten, daß beide Salze diesem Typus zuzuzählen sind, dem sie ihrer empirischen Zusammensetzung nach nicht anzugehören scheinen.

Das α-3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom entsteht bei der Oxydation von Reineckes Salz $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]NH_4$ (S. 270) mit verdünntem Wasserstoffperoxyd [581]) oder besser mit einer Lösung von Natriumperoxyd in gekühlter konzentrierter Salzsäure [588]), die niedrigere Temperatur erfordert; aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Salz beim Verdunsten ab; es wird von NaCl durch Alkohol getrennt und durch Umkristallisieren gereinigt (Werner [137S])). Die Oxydation kann auch elektrolytisch oder durch Kaliumchlorat und Salzsäure sowie durch verdünnte Salpetersäure erfolgen.

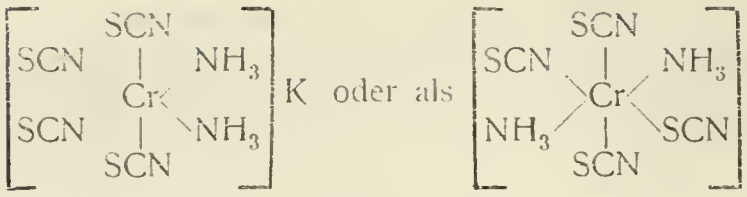
Das β-3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom bildet sich bei der Oxydation von Reineckes Salz mit verdünnter Salpetersäure bei 100^0 und Eindampfen der Lösung in der Kälte neben dem α-Salz, welches von der weniger löslichen β-Verbindung durch Umkristallisieren bei 30 bis 40^0 getrennt wird [588]).

Das α-Rhodanatosalz kristallisiert in purpurroten sechsseitigen Tafeln des hexagonalen Systems; das β-Rhodanatosalz bildet gelbrote vierseitige Tafeln des monoklinen Systems. Für jenes ergab sich aus Gefrierpunktsbestimmungen $i = 1{,}08$ (im Mittel), für dieses $i = 1{,}05$; beide Verbindungen sind also nicht dissoziiert. Bei 50 bis 60^0 tritt völlige Zersetzung ein; durch Erhitzen mit konzentrierten Alkalirhodanidlösungen gehen beide in Reineckes Salz über. Gegen Säuren sind sie sehr beständig; durch Alkalien werden sie leicht zersetzt [581]). Manche organische Basen führen das α-Salz in Verbindungen des Typus $[Cr(CNS)_3(NH_3)_2(OH)]H \cdot Am$ über (s. S. 273) (Werner [137S])). Gegen Schwermetallsalze, organische Basen und deren Salze zeigen die beiden Isomeren in bezug auf Fällungsreaktionen wesentliche Unterschiede [588, 597]).

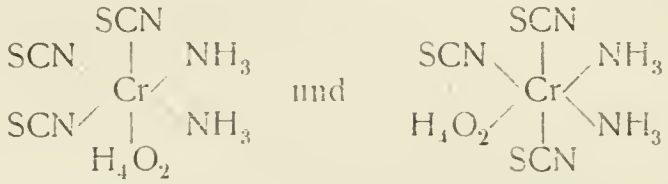
Lediglich nach ihrer Zusammensetzung würde man diese Verbindungen als

$$\left|\begin{matrix}(NH_3)_2\\ Cr\,(H_2O)_2\\ (SCN)_2\end{matrix}\right|SCN \quad \text{oder} \quad \left[\begin{matrix}(SCN)_3\\ Cr\;H_2O\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right]\cdot H_2O$$

betrachten müssen. Da aber das Wasser nicht ohne Zersetzung entfernbar ist, was die zweite Formel ausschließt, und da keiner der SCN-Reste durch Säuren ersetzt werden kann, und nach Gefrierpunktsbestimmungen wie nach dem Fehlen der Rhodanreaktion keine Dissoziation stattfindet, so ist nach Richter eine Doppelmolekel Wasser anzunehmen, wodurch diese Salze dem Typus $\left[\begin{matrix}(SCN)_3\\ Cr\,(H_4O_2)\\ (NH_3)_2\end{matrix}\right]$ eingereiht werden. Richter [588]) betrachtet die Verbindung als stereoisomer. Für die Konfiguration der Isomeren ist ihre Bildung aus Reineckes Salz maßgebend. Dies kann entweder als



betrachtet werden. Nur die erste Formel kann durch Ersatz von SCN durch (H_4O_2) zwei Isomere liefern, nämlich



welche den beschriebenen Isomeren zukommen müssen, wobei jedoch noch nicht entschieden ist, welche von ihnen der α-, welche der β-Verbindung angehört. Gleichzeitig damit wäre nach Richter hierdurch festgestellt, daß dem Reineckeschen Salz die „cis-Stellung" der Ammoniakmolekeln zukommt.

Neuerdings hat Werner[1378]) in Bestätigung einer älteren Beobachtung Nordenskjölds gefunden, daß bei Einwirkung von gewissen Aminen auf 3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom 1 Mol Wasser durch das Amin ersetzt wird, wobei sich salzartige Verbindungen bilden, deren Amin durch Säuren leicht wieder zu entfernen ist. Hiernach nimmt Werner für diese Aminsalze die Konstitution an

$$[(SCN)_3Cr(NH_3)_2(OH)]H \cdot Am$$

und betrachtet demnach den Ausgangsstoff als $[(CNS)_3Cr(NH_3)_2OH]H \cdot (OH_2)$, also als „oxoniumsalzartige Verbindung" einer Säure mit Wasser, hält aber gleichzeitig daran fest, daß eine „Bisaquoverbindung" vorliege. Von den oben beschriebenen 2 Isomeren erwähnt Werner nichts; aus seiner Arbeitsweise scheint hervorzugehen, daß die soeben mitgeteilte Auffassung sich auf die α-Verbindung bezieht. Über die Aminsalze dieses Stoffes siehe S. 273.

Hydroxoverbindungen.

3-Hydroxo-2-Pyridin-1-Aquo-Chrom $[(OH)_3CrPy_2(H_2O)]$ entsteht aus $[(OH)_2CrPy_2(H_2O)_2]_2SO_4$ (nicht aus den entsprechenden Halogeniden) durch Ammoniak als weißviolette, in Wasser unlösliche Kristalle. Es ist sehr unbeständig und geht durch Säuren leicht in 2-Pyridin-4-Aquo-Chromsalze über (Pfeiffer[610])) (vgl. S. 262).

3-Hydroxo-2-Ammoniak-1-Aquo-Chrom $[(OH)_3Cr(NH_3)_2H_2O] \cdot 4H_2O$ liegt vielleicht in der auf S. 226 als $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4](OH)_3 \cdot H_2O$ beschriebenen Verbindung vor.

Die vielleicht hierher gehörigen Oxalatoverbindungen werden ihres genetischen Zusammenhanges wegen bei den 2-Oxalato-Chromiaten (S. 273) besprochen.

3-Acido-3-Aquo-Chromisalze $\left[Cr^{R_3}_{(H_2O)_3}\right]$.

In freiem Zustande sind Verbindungen dieser Reihe nicht mit Bestimmtheit bekannt; ihre Existenz nimmt Pfeiffer[593]) in den bereits S. 101ff. be-

schriebenen Doppelsalzen $CrCl_3 \cdot 2\,PyHCl \cdot 3\,H_2O$ und $CrBr_3 \cdot 2\,PyHBr \cdot 3\,H_2O$ an, weil aus diesen in der Kälte nur $^2/_5$ des Halogens sofort fällbar sind. Zu diesem Typus ist auch wohl das rote alkoholhaltige Chromichlorid $CrCl_3 \cdot 3\,C_2H_5OH$ (S. 86) zu zählen.

V. Salze der einwertigen Anionen $\left(Cr\begin{matrix}X_2\\R_4\end{matrix}\right)'$.

Aus den unter IV beschriebenen nichtdissoziierenden Verbindungen kann ein weiterer Austritt eines Ammins nur in der Weise stattfinden, daß gleichzeitig an dessen Stelle ein Säurerest aufgenommen wird, weil sich stets sechs Reste oder Molekeln in Verbindung mit dem Chrom befinden müssen. Aus (CrX_3R_3) wird also (CrX_2R_4) und die Anhäufung saurer Reste in diesem Komplex bedingt, daß er als Anion, und zwar als einwertiges Anion $(CrX_2R_4)'$ fungiert, dessen Salze die empirische Zusammensetzung $CrX_2R_4M^1$ besitzen. Die Struktur $(CrX_2R_4)'M'$ ergibt sich einerseits aus dem durch Gefrierpunktsbestimmungen in wässeriger Lösung nachweisbaren Zerfall in zwei Ionen, andererseits aus der leichten Ersetzbarkeit von M durch verschiedene Kationen, während R nur bei tiefer eingreifenden Reaktionen verdrängt wird.

Bisher sind nur reine Ammin-, keine Aquoverbindungen bekannt, und zwar mit Ammoniak, Pyridin und Äthylendiamin.

Ebenso wie bei den 2-Acido-4-Ammin-Chromisalzen ist hier eine räumliche Isomerie möglich, doch sind solche Fälle experimentell noch nicht aufgefunden.

Im großen und ganzen stehen auch die bei dieser Verbindungsklasse beobachteten Tatsachen mit den Wernerschen Anschauungen im Einklang; in einzelnen Fällen haben sich aber Schwierigkeiten ergeben, die sich bisher nur willkürlich und unvollständig beseitigen ließen.

4-Acido-2-Ammin-Chromiate $\left(Cr\begin{matrix}R_4\\Am_2\end{matrix}\right)M$.

2-Chloro-2-Bromo-2-Ammoniak-Chromiate $\left|Cr\begin{matrix}Cl_2\\Br_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right|M$.

Beim Verreiben von 2-Bromo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid (S. 261) $[Br_2Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]Br$ mit Rubidiumchlorid erhält man 2-Chloro-2-Bromo-2-Ammoniak-chromisaures Rubidium $[Cl_2Br_2Cr(NH_3)_2]Rb$ in dunkelgrünen Nadeln. In ähnlicher Weise ist das Ammoniumsalz zu erhalten, doch sind beide Stoffe bisher nur recht mangelhaft untersucht (Klien[597]).

4-Rhodanato-2-Ammin-Chromiate $[Cr(SCN)_4(Am)_2]M$.

Ammoniakverbindungen.

Bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf geschmolzenes Ammoniumrhodanid erhielt Morland[561]) zuerst eine ammoniakalische Chromrhodanidverbindung, der er die Zusammensetzung $Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3$ zuschrieb. Später zeigte Reinecke[563]), daß bei dieser Reaktion eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $CrN_7H_{10}C_4S_4 = Cr(NH_3)_2(NH_4)(SCN)_4$ gebildet wird, in der die Ammoniumgruppe durch verschiedene Metalle ersetzbar ist. Den Widerspruch zwischen Morlands und Reineckes Angaben klärten

später Christensen[580]) und Nordenskjöld[581]) dahin auf, daß bei der Oxydation von Ammoniumrhodanid mit Bichromat neben einer wenig löslichen Verbindung (Morlands Salz) ein leicht lösliches Salz (Reineckes Salz) entsteht. Dieses ist das Ammoniumsalz einer Säure $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]H$, die durch zahlreiche andere Salze charakterisiert werden konnte. Die Erkenntnis, daß auch Morlands Salz eine Verbindung dieser Säure — nämlich deren Guanidiniumsalz — sei, vermittelten Werner und Richter[588]), die auch die übersichtliche Einordnung der Reineckeschen Säure und ihrer Derivate in das Wernersche System durchführten.

Zur Darstellung von Reineckes und Morlands Salz trägt man in geschmolzenes Ammoniumrhodanid (200 g) portionenweise gepulvertes Kaliumbichromat (40 g) ein*), laugt die gepulverte Schmelze zuerst mit wenig Wasser aus und trennt dann das verbleibende Gemisch von Reineckes Kalium- und Ammoniumsalz und Morlands Salz durch Ausziehen mit Wasser von 50°, dem wenig Essigsäure zugesetzt ist, wobei hauptsächlich Morlands Salz zurückbleibt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser kann dies gereinigt werden. Die wässerigen Auszüge geben (bei Anwendung von $K_2Cr_2O_7$) ein Gemisch von Reineckes Kalium- und Ammoniumsalz[561, 563, 580, 588]). Durch Fällen der Lösung dieses Gemisches mit Ammoniumchlorid erhält man reines Ammoniumsalz, durch Kaliumchlorid reines Kaliumsalz[580]). Bei Anwendung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ erhält man natürlich aus der Lösung unmittelbar ziemlich reines Ammoniumsalz (Werner[1325])).

Ein zweites Verfahren zur Darstellung von Reineckes Ammoniumsalz besteht in der Behandlung eines geschmolzenen Gemenges von Chromirhodanid und Ammoniumrhodanid mit 25proz. Ammoniak (Nordenskjöld[581])).

Aus dem leicht löslichen Ammoniumsalz sind alle anderen Salze durch doppelte Umsetzung zu erhalten, wenn man durch hinreichende Steigerung der Metallionen-Konzentration die Löslichkeit des herzustellenden Salzes genügend vermindert.

Die Salze der 4-Rhodanato-2-Ammoniak-Chromisäure sind rote zum Teil gut kristallisierte, zum Teil amorphe (oder kleinkristalline) Verbindungen von sehr verschiedenem Löslichkeitsgrade. Die Lösungen sind rot gefärbt, sie absorbieren in verdünntem Zustande grün und grünblau, in konzentrierter Form das ganze Spektrum bis auf das Rot zwischen der C- und D-Linie. Sehr wenig löslich oder unlöslich sind die Salze der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, mäßig löslich die Salze der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, leicht löslich die übrigen. Die zu erwartenden Fällungsreaktionen werden demnach sehr von der Konzentration abhängig sein; ein Teil der Salze ist auch in Alkohol löslich. Diese Verbindungen sind ziemlich beständig; Wasser zersetzt sie nur beim Kochen, ebenso Säuren, welche keinen Rhodanrest zu verdrängen vermögen; dagegen sind sie gegen Alkalien ziemlich empfindlich. Bei mäßiger Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure gehen die 4-Rhodanato-2-Ammoniak-Chromiverbindungen in 3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom (S. 267) über. Durchgreifende Oxydation mit Chlor oder Brom entfernt alles Rhodan, wobei sich 2-Acido-2-Ammoniak-2-Aquosalze (S. 261) bilden.

---

*) Auch Ammoniumbichromat ist anwendbar[581]) und liefert sofort reines Ammoniumsalz. Werner und Hoblik[1325]) verwenden auf 200 g Ammoniumrhodanid 34 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

Ihre Konstitution[580, 581, 588]) ergibt sich aus den Tatsachen, daß sie keine Rhodanreaktion zeigen, ihr Metall leicht austauschbar ist, daß Säuren keinen Rhodanrest zu ersetzen vermögen und schließlich in Lösung ein Zerfall in 2 Ionen stattfindet. Über ihre Konfiguration vgl. unter 3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom, S. 268.

Auffällig ist die Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen mit organischen Basen und Jod, wofür die Wernersche Theorie keinerlei Anhaltspunkte gibt.

Die freie 4-Rhodanato-2-Ammoniak-Chromisäure

$$[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]H \cdot H_2O$$

entsteht in Lösung bei der Behandlung des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff oder des Bariumsalzes mit Schwefelsäure. Sie scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in roten, glänzenden Blättchen ab, die sich bereits bei 80° zersetzen und mit Kaliumhydroxyd das Kaliumsalz liefern. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Quecksilbersalz entsteht neben der roten Säurelösung eine Verbindung $Cr(NH_3)_2(SCN)_3(HgS)_6$ als amorphe rötlich-gelbe Masse[563, 581]). Die sehr merkwürdige Nitrosylverbindung der freien Säure $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]NO$ entsteht aus dem Kaliumsalz durch Salpeter- oder salpetrige Säure in dunkelbraunroten bis schwarzen vierseitigen Prismen, die — unter teilweiser Zersetzung — mit Wasser die freie Säure zurückliefern, mit Basen aber in die entsprechenden Salze übergehen[588]).

Ammoniumsalz (Reineckes Salz) $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]NH_4 \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben) entsteht auch aus Morlands Salz durch Ammoniak (von der Dichte 0,96)[580]). Es bildet rote Schuppen oder reguläre Kristalle; es verliert sein Wasser bei 100°, ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Mit 1 Mol Anilin liefert es ein Additionsprodukt; auch Jod addiert es unter Bildung gelbbrauner Würfel von $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]NH_4 \cdot J$ (Nordenskjöld[581]), Pfeiffer[628])).

Kaliumsalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]K$ entsteht aus dem Ammoniumsalz durch Kaliumhydroxyd (Reinecke[563])) oder durch überschüssige Kaliumchloridlösung[581]) als rote, in Wasser leicht lösliche Würfel[580, 581]). Aus Gefrierpunktsbestimmungen ergab sich van't Hoffs Faktor i zu 2,06 (im Mittel), was eine Dissoziation in zwei Ionen beweist. Mit Anilin entsteht das Additionsprodukt $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]K \cdot C_6H_5NH_2$ in hellroten, wenig löslichen Blättchen (Klien[597])). Wie beim Ammoniumsalz wird Jod unter Bildung von $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]K \cdot J$ addiert.

Natriumsalz entsteht wie das Kaliumsalz[580]).

Cuprosalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]Cu$ fällt aus Ammoniumsalz und Cuprisulfat durch Schwefeldioxyd als gelber Niederschlag[563, 580]),

Silbersalz aus Ammoniumsalz und Silbernitrat als hellroter amorpher Niederschlag[563, 581]).

Bariumsalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_2Ba$, aus Ammoniumsalz und Bariumchlorid, bildet rote Schuppen[581]),

Cadmiumsalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_2Cd \cdot H_2O$, aus Ammoniumsalz und Cadmiumsulfat, ein rotes, sehr wenig lösliches Kristallpulver[580]).

Mercurisalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_2Hg$ fällt aus Ammoniumsalz und Mercurichlorid als hellroter amorpher Niederschlag[563, 580, 581]).

Ferrisalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_3Fe$, aus Ammoniumsalz und Ferrichlorid, bildet goldglänzende Blättchen[581]).

Luteokobaltsalz $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_3[Co(NH_3)_6]$, aus Ammoniumsalz und Luteokobaltchlorid, bildet hellrote, sehr wenig lösliche Tafeln[580]). Ähnliche Verbindungen entstehen auch mit anderen Metallamminen.

Von den Salzen mit organischen Basen entsteht das Guanidiniumsalz (Morlands Salz) $[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]H \cdot C(NH)(NH_2)_2$ immer primär neben Reineckes Salz, was nicht auffällig ist, weil stets beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid zuerst Thioharnstoff, dann Guanidiniumrhodanid gebildet wird. Es bildet blaßrote schiefe Prismen und ist wenig in kaltem Wasser löslich. Die Natur dieser Verbindung wurde nach vielen vergeblichen Versuchen von Werner und Richter[588]) analytisch und synthetisch klargestellt.

Von Nordenskjöld[581]) und Christensen[580]) sind noch die Salze der 4-Rhodanato-2-Ammoniak-Chromisäure mit folgenden Basen dargestellt worden: Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Amylamin, Äthylendiamin, Anilin, o- und p-Toluidin, Phenylhydrazin, Pyridin, Piperidin, Picolin, Chinolin, Morphin, Chinin, Strychnin, Pilocarpin, Cocain, Atropin, Hyoscyamin und Cadaverin.

Alle sind rote kristallinische, in Wasser wenig lösliche Verbindungen, die sich gruppenweise charakteristisch durch ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol (96 Proz) unterscheiden, in dem die Salze primärer Basen leicht, die der sekundären Basen weniger und die Salze tertiärer Basen nur wenig löslich sind. Vielleicht kann demnach Reineckes Salz zur Fällung und Unterscheidung organischer Basen dienen.

Pyridinverbindungen $[(SCN)_4CrPy_2)]M$ (Pfeiffer und Osann[612])).

Bei längerem Erwärmen von trockenem Kalium- oder Natrium-Chromirhodanid mit Pyridin bilden sich rote Lösungen, aus denen beim Erkalten neben Alkalirhodanid ein rotes verwitterndes Salz (A) und ein luftbeständiges (B) auskristallisieren. A wird — nach dem Verwittern — aus Wasser umkristallisiert und liefert dabei die Verbindung $[(SCN)_4CrPy_2]K$(oder Na). B ist das „anomale" Pyridiniumsalz derselben Säure $[(SCN)_4CrPy_2]HPy_2$, das auch unmittelbar aus $Cr(SCN)_6(NH_4)_3$ und Pyridin entsteht und leicht in das normale Salz übergeführt werden kann, während dieses, wie Sand und Burger[619]) gezeigt haben, durch Oxydation der mit Pyridin versetzten amylalkoholischen Chromo-Ammoniumrhodanidlösung entsteht.

4-Rhodanato-2-Pyridin-Chromisaures Kalium $[(SCN)_4CrPy_2]K \cdot 2H_2O$ und das analoge Natriumsalz $[(SCN)_4CrPy_2]Na \cdot 3H_2O$ bilden rote Kristalle, die beim Erhitzen ihr Wasser verlieren. In kaltem Wasser sind sie wenig, besser in heißem löslich, gut löslich ferner in Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Pyridin, Aceton, nicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther. Beide Salze geben beim Umkristallisieren — nach dem Trocknen — aus Pyridin die Additionsverbindungen $[(SCN)_4CrPy_2]M \cdot Py_4$, die an der Luft verwittern (Salz A, s. oben).

„Anomales" 4-Rhodanato-2-Pyridin-Chromisaures Pyridin

$[(SCN)_4CrPy_2]H \cdot Py_2$

bildet tiefrote, prismatische, luftbeständige Kristalle, die in Wasser löslich, in Pyridin und Aceton unlöslich sind. Beim Erhitzen auf 100° geht es in das normale Pyridiniumsalz $[(SCN)_4CrPy_2]HPy$ über, das in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem „anomalen" Salze ähnlich ist*). Durch Chlor wer-

*) Die Pyridiniumsalze sind von Sand und Burger[619]) anders formuliert worden.

den die 4-Rhodanato-2-Pyridin-Chromisauren Salze zu 2-Pyridin-4-Aquo-Chromisalzen oxydiert.

3-Rhodanato-1-Hydroxo-2-Ammin-Chromiate $[(SCN)_3Cr(OH)(NH_3)_2]M$.

Als 3-Rhodanato-2-Ammoniak-2-Aquo-Chrom ist oben (S. 267) eine von Nordenskjöld[581]) und Richter[588]) untersuchte Verbindung beschrieben worden, die neuerdings von Werner[1378]) als eine Säure

$$[(CNS)_3Cr(NH_3)_2OH]H \cdot (OH_2)$$

betrachtet wird, weil sie durch gewisse Amine unter Verlust von $1\,H_2O$ in salzartige Verbindungen $[(CNS)_3Cr(NH_3)_2OH]H \cdot Am$ übergeführt wird, aus denen das Amin durch Säuren leicht wieder entfernt werden kann. Die Salze bilden sich bei Zusatz der Amine zur wässerigen Lösung, wobei sich rosa bis blaurote, mikrokristallinische Niederschläge abscheiden, die in Wasser nur wenig löslich sind. Beschrieben wurden die Salze von Anilin, Pyridin, Brucin, Strychnin, α-Picolin, α-Collidin und Chinaldin; dagegen konnten die entsprechenden Verbindungen von Amylamin, Benzylamin und Anisidin nicht erhalten werden.

2-Oxalato-2-Ammin-Chromiate $[(C_2O_4)_2CrAm_2]M$.

Zur Darstellung der Ammoniakverbindungen (Werner und Hoblik[1325]) geht man vom 2-Bromo-2-Ammoniak-2-Aquo-Chromibromid (S. 261) aus; wird eine Lösung von 18 g dieses (von Ammoniumbromid nicht ganz befreiten) Salzes in 36 ccm Wasser mit einer Lösung von 4 g Oxalsäure in 15 ccm Wasser 6 bis 8 Min. auf 60° erwärmt, so färbt sich die anfangs grüne Lösung dunkelrot, und beim Stehen über Schwefelsäure kristallisiert das Ammoniumsalz $[(C_2O_4)_2Cr(NH_3)_2]NH_4$. Aus dessen warmer Lösung lassen sich auf Zusatz leicht löslicher Alkalisalze beim Abkühlen und Verdunsten die anderen Salze gewinnen. Die 2-Oxalato-2-Ammin-Chromiate sind hell- bis dunkelrot gefärbt, kristallisieren gut und sind in Wasser gut löslich; ihre Lösung ist rot und wird von Mineralsäuren erst bei längerem Kochen zersetzt.

Ammoniumsalz $[(C_2O_4)_2Cr(NH_3)_2]NH_4$ bildet rubinrote, glänzende Kristalle; beim Umkristallisieren aus warmem Wasser erhält man ein 2-Hydrat in Nadeln. Als Nebenprodukt bei der Darstellung entsteht

$$[(C_2O_4)_2Cr(NH_3)_2][(C_2O_4)Cr(NH_3)_2(H_2O)_2]$$

in dunkelvioletten Nadeln.

Kaliumsalz $[(C_2O_4)_2Cr(NH_3)_2]K \cdot 2H_2O$ entsteht aus der konzentrierten Lösung des Ammoniumsalzes durch Zusatz von KJ bei 50° in hellroten, glänzenden, langen Nadeln.

Die entsprechenden Salze von Natrium, Lithium, Rubidium und Cäsium konnten in ganz ähnlicher Weise erhalten werden.

Das 1-Oxalato-4-Ammoniak-Chromisalz

$$[(C_2O_4)_2Cr(NH_3)_2][(C_2O_4)Cr(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$$

wurde bei der Einwirkung von Oxalsäure oder Ammoniumoxalat auf 1-Chloro-5-Ammoniak-Chromichlorid gewonnen als rote prismatische Kristalle (Cleve[562])) oder orangerote Schuppen (Pfeiffer und Basci[609])); es ist isomer mit $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Die magnetische Suszeptibilität von Cr in dieser Verbindung beträgt nach Feytis[1199]) $+24{,}35 \cdot 10^{-6}$.

Äthylendiaminverbindungen.

2-Oxalato-1-Äthylendiamin-Chromiate $[(C_2O_4)_2Cren]M$

(aufgefunden von Schwarz[601]) in Werners Laboratorium[1324, 1325]).

Zu ihrer Darstellung wird blaues Kalium-Chromioxalat (S. 189) (100 g) mit 10 proz. Äthylendiaminlösung (154 ccm) zum Sieden erhitzt, wobei eine dunkel karmoisinrote Färbung auftritt und ein Niederschlag von 1-Oxalato-2-en-Chromisalz $\left[Cr^{en}_{(C_2O_4)_2}\right]\left[Cr^{en_2}_{C_2O_4}\right]$ (s. w. u.) ausfällt. Beim Absättigen der Mutterlauge mit festem Kaliumjodid scheidet sich ein violettrotes Doppelsalz $[(C_2O_4)_2Cren]K \cdot KJ$ ab, das durch Lösen und Ausfällung mit Kaliumjodid zu reinigen ist; es kann auch aus rotem Kalium-Chromioxalat (S. 196) und Äthylendiamin in ähnlicher Weise dargestellt werden; bei mehrfachem Umkristallisieren des Doppelsalzes aus siedendem Wasser oder sicherer und reiner durch Fällung des Jods mit $AgNO_3$ und Eindampfen der Lösung[1325]) erhält man das einfache K-Salz, aus dem — ebenso wie aus dem Doppelsalz — die anderen Salze durch doppelte Umsetzung zu erhalten sind.

Verwickeltere Verbindungen dieser Reihe bilden sich nach Pfeiffer[608]) auch bei Einwirkung von Kaliumoxalat auf 2-Acido-2-en-Chromisalze oder 3-en-Chromisalze, indem in diese Verbindungen Oxalsäurereste eintreten.

Die Salze der 2-Oxalato-1-en-Chromisäure sind bordeauxrote, gut kristallisierte, meist wenig lösliche Verbindungen, die beim Kochen mit Wasser Zersetzung erleiden. Die Ionenreaktionen von C_2O_4'' bleiben in der Kälte aus, dagegen ist der positive Bestandteil M leicht austauschbar. Hieraus ergibt sich ihre Konstitution. Allerdings enthält ein Teil der Verbindungen festgebundenes Wasser; fügt man dies, wie üblich, dem Kerne ein, so sind mehr als sechs Reste oder Mole im Komplex vorhanden, was mit Werners Theorie nicht vereinbar ist. Um diese formal durchzuführen, wie Schwarz[601]) es tut, sind Hilfshypothesen erforderlich, die zu unwahrscheinlichen Konstitutionsformeln führen und den engen genetischen Zusammenhang dieser Reihe nicht wiedergeben.

Kaliumsalz $[(C_2O_4)_2Cren]K \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben) bildet schiefe dunkelgranatrote Prismen. Das Doppelsalz $[(C_2O_4)_2Cren]K \cdot KJ \cdot 2H_2O$ kristallisiert in bordeauxroten monoklinen Prismen, die bei 100° bis 110° ihr Wasser nicht verlieren und sich bei 13° in 4 Teilen Wasser lösen. Auch Kaliumbromid und Kaliumchlorid scheinen ähnliche Doppelsalze zu geben[601, 603, 1325]).

Silbersalz $[(C_2O_4)_2Cren]Ag \cdot H_2O$ entsteht beim Verdunsten einer Lösung des Kaliumsalzes und $AgNO_3$ in monoklinen Prismen, die viel weniger löslich sind als das Kaliumsalz[601, 1325]).

Strontiumsalz $[(C_2O_4)_2Cren]_2Sr \cdot 2H_2O$ entsteht aus Kaliumsalz oder dessen Doppelsalz und Strontiumchlorid als feinkristallinischer, sehr wenig löslicher Niederschlag. Auch ein analoges Calciumsalz war darstellbar, nicht jedoch das Bariumsalz (wegen Bildung von BaC_2O_4)[601, 1325]).

1-Oxalato-2-en-Chromisalz

$$[(C_2O_4)_2Cren][(C_2O_4)Cren_2] + 1 \text{ bis } 2H_2O$$

entsteht direkt aus $[Cr(C_2O_4)_3]K_3$ und Äthylendiamin (s. oben), sowie aus dem oft erwähnten Kaliumjodid-Doppelsalz und $[(C_2O_4)Cren_2]Br$ oder durch Einwirkung von Kaliumoxalat auf cis-2-Chlor-2-en-Chromibromid oder 3-en-Chromichlorid (vgl. S. 214) in roten, in Wasser unlöslichen Kristallen. Aus

der empirischen Formel $Cren_3(C_2O_4)_3$*) ergab sich die Konstitution durch Zerlegung in die Komponenten (Pfeiffer[608]).

Trans-2-Chloro-2-en-Chromisalz $[(C_2O_4)_2Cren][Cl_2Cren_2]$ entsteht aus dem Kaliumjodid-Doppelsalz und trans-2-Chloro-2-en-Chromichlorid (S. 252), sowie bei der Einwirkung von Kaliumoxalat auf dieses. Es bildet — trotz der Zugehörigkeit zur grünen trans-Reihe — violette, unlösliche Blättchen. Seine Konstitution ergab sich aus Abbau und Synthese (Pfeiffer[608]).

2-Chloro-2-en-Kobaltsalz $[(C_2O_4)_2Cren][Cl_2Coen_2]$ bildet violette Blättchen (Pfeiffer[608]).

Auch die Salze von Anilin und Chinolin sind beschrieben[601, 1325].

4-Acido-2-Aquo-Chromiate $[R_4Cr(H_2O)_2]M$.

Hierher gehören die früher (S. 195) beschriebenen roten Chromioxalatdoppelsalze.

VI. Salze der dreiwertigen Anionen $(CrR_6)'''$

Die Endglieder in der Reihe der Verbindungen, die durch Ersatz der Ammine der 6-Amminverbindungen durch Säurereste entstehen, sind die bereits oben im einzelnen beschriebenen Doppelsalze oder Komplexsalze des dreiwertigen Chroms vom Typus $(CrR_6)M^I_3$. Zu ihnen gehören z. B. die Oxalate $[Cr(C_2O_4)_3]M_3$, die Rhodanide $[Cr(SCN)_6]M_3$, die Cyanide $[Cr(CN)_6]M_3$, die Sulfate $[Cr(SO_4)_3]M_3$ und andere ähnliche Verbindungen, die abgesehen von ihrer systematischen Beziehung zu den Chromiamminen auch wegen ihres mehrfach bereits erwähnten genetischen Zusammenhanges mit ihnen an dieser Stelle Erwähnung verdienen.

Zweikernige Chromiammine.

Der großen wohluntersuchten Gruppe von Chromiamminen, die in der Molekel nur ein Atom Chrom enthalten, steht eine verhältnismäßig kleine Reihe von Verbindungen gegenüber, in deren Komplexmolekel zwei Atome Chrom vorhanden sind. Es sind dies die miteinander isomeren Rhodo- und Erythro-Chromisalze und die Rhodoso-Chromisalze, denen sich noch die sogenannten Dioldichromisalze anreihen.

Daß diese Reihen wenigstens zwei Chromatome in der Molekel enthalten, ergibt sich zum Teil aus ihrer Zusammensetzung, die eine Teilung der Formel nicht gestattet, und ihren Spaltungsprodukten, andererseits aus Molekelgewichtsbestimmungen.

Entsprechend der verwickelten Zusammensetzung dieser zweikernigen Chromammine ist man — abgesehen von den Diolsalzen — über ihre Natur bisher noch nicht ins klare gekommen, und es erscheint deswegen nicht ausgeschlossen, daß die Ansichten über diese Verbindungen durch weitere Forschungen erhebliche Änderungen erfahren.

---

1) Dieser Zusammensetzung entsprechen vier (polymere) Verbindungen, von denen je zwei isomer sind, nämlich

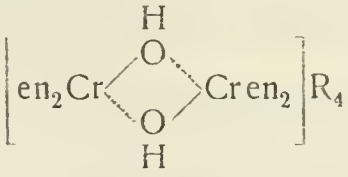
$$\begin{cases} [Cren_3]\cdot\cdot\cdot[(C_2O_4)_3Cr]''' \\ [(C_2O_4)Cren_2]\cdot[(C_2O_4)_2Cren]' \end{cases}$$

$$\begin{cases} [Cren_3]\cdot\cdot\cdot[(C_2O_4)_2Cren]'_3 \\ [(C_2O_4)Cren]\cdot_3[Cr(C_2O_4)_3]''' \end{cases}$$

Hiervon sind die beiden ersten bekannt.

Diol-2-Chromisalze*) $[Cr_2Am_8(OH)_2]R_4$.

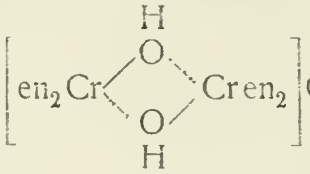
Beim Erhitzen von roten cis-1-Hydroxo-2-en-1-Aquo-Chromisalzen (S. 242) auf 100 bis 120° oder von cis-$\left[Cr\begin{matrix}en(H_2O)_2\\en(H_2O)_2\end{matrix}\right]Br_3$-lösung (S. 223) und Pyridin entstehen unter Abspaltung des Wassers blauviolette Verbindungen der Zusammensetzung $[Cr_2en_4(OH)_2]R_4$, denen nach Pfeiffer[620]) die Konstitution



zuzuschreiben ist. Mit wesentlich besserer Ausbeute erhielt Dubsky[1327]) diese Verbindungen, als er das cis-1-Hydroxo-2-Äthylendiamin-1-Aquo-Chromidithionat mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzte. Aus dem zuerst entstehenden Dithionat sind die übrigen Salze leicht durch doppelte Umsetzung zu erhalten. Alle Säurereste der Diolsalze sind leicht austauschbar, also dissoziierbar, während die Hydroxylgruppe, im Gegensatz zu allen sonstigen Erfahrungen, nicht Säuren — unter Bildung von Aquoverbindungen — addieren kann; dies spricht dafür, daß jede der vorhandenen Hydroxylgruppen noch mit einem zweiten Chromatom in koordinativer Bindung steht. Demnach wäre die sechste Koordinationsstelle jedes Chromatomes durch einen zweiten Chromamminrest besetzt.

Die Diol-4-Äthylendiamin-2-Chromisalze sind blauviolett und liefern leuchtend rotviolette, neutrale wässerige Lösungen (Pfeiffer[620, 625]), Dubsky[1327])).

Sie können zur Konfigurationsbestimmung der 2-Acido-4-Ammin-Chromisalze dienen, da sie nur aus cis-Salzen zu entstehen vermögen und durch starke Mineralsäuren wieder in diese übergehen.

Das Chlorid  $Cl_4 \cdot 2H_2O$, aus dem Dithionat und Ammoniumchlorid, bildet mikrokristallinische Kristallaggregate[1327]).

Bromid $[en_2Cr(OH)(OH)Cren_2]Br_4 \cdot 2{,}5H_2O$; Dubsky[1327]) gibt $2H_2O$ an.

Jodid $[en_2Cr(OH)(OH)Cren_2]J_4 \cdot 2{,}5H_2O$, aus Bromid und KJ, Nädelchen; enthält nach Dubsky nur $2H_2O$.

Rhodanid $[en_2Cr(OH)(OH)Cren_2](CNS)_4$, aus dem Chlorid und Kaliumrhodanid, ist rotstichig blauviolett[1327]).

Dithionat $[en_2Cr(OH)(OH)Cren_2](S_2O_6)_2$, Darstellung siehe oben[1327]).

Chromat $[en_2Cr(OH)(OH)Cren_2](CrO_4)_2 \cdot 4H_2O$, aus dem Chlorid und Kaliumchromat, ist feinkristallin, braunrot.

Nitrat $[en_2Cr(OH)(OH)Cren_2](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$, aus dem Chlorid und $NaNO_3$, ist feinkristallinisch, dunkelblauviolett.

Die den beschriebenen Diol-Äthylendiaminsalzen entsprechenden Diol-Ammoniakverbindungen erhielt Dubsky[1327]), als er 1-Hydroxo-4-Ammoniak-1-Aquo-Chromisulfat mit viel Essigsäureanhydrid 15 Min. am

*) Die von Metallatomen eingeschlossene Hydroxylgruppe wird als „Ol-Gruppe" bezeichnet.

Rückflußkühler erhitzte; bei der Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Ammoniumbromid bildet sich das Bromid $\left[(NH_3)_4Cr<^{OH}_{OH}>Cr(NH_3)_4\right]Br_4$, dessen Lösung bei Zusatz von Natriumdithionat das Dithionat

$$\left[(NH_3)_4Cr<^{OH}_{OH}>Cr(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2 \cdot 4H_2O$$

in kleinen rotvioletten Kristallen liefert.

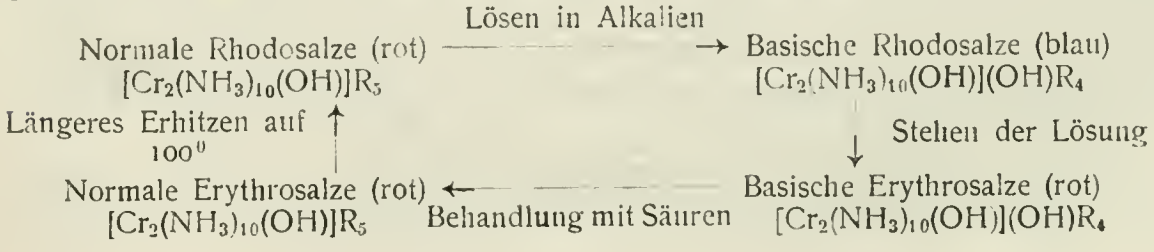
Die Versuche Dubskys[1327]) zur Darstellung „gemischter Diolsalze" des Kobalts und Chroms aus den entsprechenden 1-Hydroxo-4-Ammin-1-Aquo-Verbindungen sind ohne Erfolg verlaufen; es ergaben sich stets Gemische der einfachen Diolsalze der dreiwertigen Elemente.

Rhodo- und Erythrochromisalze $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]R_5$.

Bei der genaueren Untersuchung der Oxydation der ammoniakalischen blauen Chromosalzlösungen durch Luft oder Sauerstoff fand Jörgensen[571, 572]) im Jahre 1882 eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]R_5$, die Rhodochromisalze, die in einfacher Weise in eine isomere Verbindungsreihe, die Erythrochromisalze, überführbar sind. Da diese beiden Salzreihen nicht nur isomer sind, sondern auch nach Bildung und Eigenschaften aufs engste zusammengehören, so ist eine gemeinsame Behandlung am Platze.

Darstellung und Umwandlungen. Wird die nach Christensen[567]) dargestellte Chromochloridlösung (vgl. S. 230 Anm.) unter Luftabschluß in eine Lösung von 500 g Ammoniumchlorid in 750 ccm konzentriertem Ammoniak gebracht, so erhält man eine tiefblaue Lösung, die sich mit Luft oder Sauerstoff beim Durchleiten oder Durchschütteln rot färbt und dann ein rotes Kristallpulver — neutrales Rhodochromichlorid — abscheidet; dieses kann durch Lösen in Wasser und Ausfällung mit Salzsäure gereinigt werden. Es dient als Ausgangsstoff für die anderen Rhodosalze.

Die neutralen Rhodochromisalze lösen sich in Ammoniak oder Natriumhydroxydlösung mit blauer Farbe unter Bildung der blauen basischen Rhodochromisalze, die aus dieser Lösung durch Alkohol oder Salze in kristallinischer Form gefällt werden können. Sie gehen durch Säuren und durch Ammoniumsalze (deren Ammoniak sie austreiben) leicht wieder in normale Rhodosalze über. Bleiben die blauen Lösungen der basischen Rhodosalze stehen, so wird ihre Farbe schon in kurzer Zeit karmoisinrot, indem sich in der Lösung die roten basischen Erythrochromisalze bilden, die durch Alkohol in fester Form ausgefällt werden können. Durch Säuren gehen die basischen Erythrosalze in die gleichfalls roten normalen Erythrosalze über, die auch unmittelbar aus jenen basischen roten Lösungen durch Säure gefällt werden können. Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° verwandeln sich die normalen Erythrochromihalogenide ohne Gewichtsverlust in Rhodosalze. Folgendes Schema gibt die Beziehungen der verschiedenen Salzreihen wieder:



Die Konstitution der Rhodo- und Erythrochromisalze, deren besondere Eigenschaften weiterhin angegeben werden, konnte bisher noch nicht sicher aufgeklärt werden, ebensowenig das Wesen ihrer Isomerie. Für die Beurteilung dieser Fragen sind die folgenden Tatsachen von Wichtigkeit:

1. Rhodo- und Erythrochromisalze enthalten, da ihre Zusammensetzung eine Teilung der Formel nicht zuläßt, zwei Chromatome in der Molekel. Auch Gefrierpunktsbestimmungen sprechen für Dissoziation in sechs Ionen, was mit der angegebenen Formel im Einklang ist.

2. Die Hydroxylgruppe wird auch bei 100° nicht abgespalten.

3. Die fünf Anionen sind sämtlich dissoziierbar, indem z. B. in den Halogenverbindungen schon in der Kälte alles Halogen durch Silber gefällt wird; eines der Anionen scheint — wegen der Bildung der basischen Salze — anders gebunden zu sein, als die vier übrigen.

4. Alle Halogenide (normale wie basische) liefern beim Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoff- oder Chlorwasserstoffsäure quantitativ Bromo- oder Chloropurpureochromisalz. Dagegen entsteht beim Erhitzen mit schwach salzsaurem oder bromwasserstoffsaurem Wasser Roseosalz.

Hiernach scheinen die Rhodo- und Erythrochromisalze zu den Roseo- und Acido-5-Amminsalzen in naher Beziehung zu stehen; ob aber die Bindung der beiden Chromatome durch Stickstoff oder Sauerstoff erfolgt, ist nicht bekannt.

Als besten Ausdruck für die Konstitution der Rhodo- und Erythrosalze betrachtet Jörgensen[584]) die Formel*):

$$\left[\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_4\end{matrix}Cr-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{NH}}}}-Cr(NH_3)_5\right]R_4,$$

während Werner**) die folgenden Formeln vorschlägt:

$Cr(NH_3)_5]X_3$	$Cr(NH_3)_5]\overset{X_2}{OH}$	$Cr(NH_3)_5]X_2$	$Cr(NH_3)_5]X_2$
$\diagdown$OH	$\diagup$OH	$>$O---HX	$\diagdown$O
$Cr(NH_3)_5]X_2$	$Cr(NH_3)_5]X_2$	$Cr(NH_3)_5]X_2$	$Cr(NH_3)_5]X_2$
normale	basische	normale	basische
Rhodosalze		Erythrosalze	

Hier bedeuten die Zeichen --- die „Nebenvalenzen", wie in den Formeln für die Diolverbindungen. Inwieweit diesen Formeln Bedeutung zukommt, ist zurzeit nicht zu entscheiden.

Normale Rhodochromisalze $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]R_5$.

Die normalen Rhodochromisalze (Jörgensen[571])), deren Darstellung bereits beschrieben ist, sind durchweg karmoisinrote, kleinkristallinische, in Wasser wenig lösliche Verbindungen. Sie sind lichtempfindlich und zersetzen sich zum Teil bei 100° vollständig. Ihre neutral reagierenden Lösungen sind schön karmin- bis violettrot; sie zersetzen sich beim Kochen oder längeren

*) Hier in der Wernerschen Anordnung wiedergegeben.

**) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. II. Aufl., 1909. S. 290.

Stehen, besonders in Gegenwart von Alkalien. Sehr verdünnte Säuren sowie Ammoniak geben beim kurzen Erwärmen mit Rhodosalzlösungen Roseochromisalze, konzentriertere Halogenwasserstoffsäuren liefern fast quantitativ Acido-5-Ammin-Chromisalze (Purpureoverbindungen). Wegen der geringen Löslichkeit vieler Salze werden die neutralen oder sauren Lösungen normaler Rhodosalze durch viele Anionen (im Überschuß) gefällt, z. B. durch Cl', Br', J', $PtCl_6''$, $PtBr_6''$, SiF_6'', $HgCl_3'$, $HgBr_3'$, $Fe(CN)_6''''$, CrO_4'', Cr_2O_7'', P_4O_7''''. Die Niederschläge sind meist rot gefärbt. Charakteristische und empfindliche Reaktionen des Rhodochromiions sind die meist roten Fällungen mit NO_3', $AuCl_4'$, $SnCl_2$, $Fe(CN)_6'''$ (chamois), C_2O_4'' und SO_4'', welche besonders zur Unterscheidung von den Erythrosalzen dienen können (vgl. S. 281). Zur Erkennung der Rhodosalze sehr wertvoll ist auch die Tatsache, daß sie durch Alkalien unter Bildung basischer Verbindungen blau gefärbt und mit blauer Farbe gelöst werden.

Chlorid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]Cl_5 \cdot H_2O$ (Darstellung vergleiche oben) entsteht auch aus Bromid und HCl. Es bildet blaßkarmoisinrote Nadeln, die leicht 1 Mol Wasser verlieren und in 40 Teilen Wasser löslich sind[571]). Atommagnetismus von Cr in diesem Salz nach Wiedemann[243]) = 32,27. Gefrierpunktsbestimmungen der wässerigen Lösung ergaben folgende Zahlen:

Prozentgehalt	Gefrierpunkt	Mol.-Gew.	Autor
0,4140	— 0,080°	96,0	v. Halban[599])
0,453	— 0,076°	112,4	„
0,8214	— 0,133°	117,0	„
0,9085	— 0,130°	130,0	„
1,265	— 0,185°	126,5	Petersen[582])
1,338	— 0,185°	134,5	v. Halban[599])

Für Spaltung in sechs Ionen berechnet sich theoretisch 78,1.

Für den Dissoziationsgrad (α) und den Faktor i berechnete Petersen[582]) aus Gefrierpunktsbestimmungen und elektrischem Leitvermögen für Lösungen mit $^1/_5$ $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]Cl_5$ in v Litern:

v	α	i (aus Gefrierp.)	i (aus Leitverm.)
7,4	0,53	3,63	—
10	0,48	—	3,40
50	0,66	—	4,30
100	0,73	—	4,65
1000	0,97	—	5,85

Übereinstimmend folgt aus allen Messungen, daß mit zunehmender Verdünnung die Spaltung bis zur Dissoziation in sechs Ionen fortschreitet.

Das Chlorid gibt mit $PtCl_6''$ orangegelbes $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]_2Cl_4(PtCl_6)_3 \cdot 4H_2O$, mit $AuCl_4'$ etwas lösliche gelbe Nadeln von $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]Cl_3(AuCl_4)_2 \cdot 2H_2O$[571]).

Bromid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]Br_5 \cdot H_2O$ entsteht aus Chlorid oder basischem Bromid durch Bromwasserstoff, sowie beim Erhitzen von Erythrobromid auf 100° in blaßkarmoisinroten Nadeln, die über Schwefelsäure 1 Mol Wasser verlieren[571]). Für eine Lösung von 0,692 Proz. fand Petersen[582]) den Gefrierpunkt — 0,115° und somit das Molekulargewicht 111,3, während einer

Spaltung in 6 Ionen 115,2 entspricht. Hieraus und aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete er dann folgende Werte für Ionisationsgrad α und Faktor i:

$1/_{5}$ Mol	α	i (aus Gefrierp.)	i (aus Leitverm.)
20	0,62	6,16	4,10
50	0 70	—	4,50
100	0,76	—	4,80
1000	0,95	—	5,75

Bei 1000 Litern ist also der Zerfall in 6 Ionen fast vollständig.

Das Bromid gibt mit $PtBr_6''$ scharlachrotes $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]_2Br_4(PtBr_6)_3 \cdot 4H_2O$ [571]).

Jodid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]J_5 \cdot H_2O$ wird durch doppelte Umsetzung aus dem Chlorid nicht rein erhalten, sondern nur bei Oxydation einer Lösung von reinem Chromojodid in Ammoniumjodid und Ammoniak mit Luft und Behandlung des zuerst ausfallenden basischen Jodides mit Jodwasserstoff. Die violettroten Prismen verlieren bei 100° eine Molekel Wasser und sind wenig löslich in Wasser [571]).

Hydroxydlösung entsteht aus Chlorid und feuchtem Silberoxyd; die blaue alkalische Flüssigkeit wird bald rot, indem Erythrochromihydroxyd entsteht [571]).

Sulfat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]_2(SO_4)_5 \cdot 2H_2O$, aus Chlorid und Schwefelsäure, karminrote rechtwinkelige Tafeln, zersetzt sich bei 100°; in kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich [571]).

Dithionat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]_2(S_2O_6)_5 \cdot 2H_2O$, aus Chlorid und anderen Salzen mit S_2O_6'', bildet karminrote rhombische Prismen, die sich bei 100° zersetzen; in Wasser ist es fast unlöslich [571]).

Nitrat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](NO_3)_5$, aus Chlorid und Salpetersäure, bildet blaßkarmoisinrote Nadeln, die sich bei 100° zersetzen. Es ist wenig löslich in Wasser; mit $PtCl_6''$ gibt es rotgelbe Nadeln von $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](NO_3)(PtCl_6)_2 \cdot 4H_2O$ [571]).

Carbonatlösung entsteht aus dem Chlorid beim Behandeln mit Silbercarbonat. Die blauviolette alkalische Flüssigkeit scheidet mit Alkohol ein rotes Öl ab, das in Wasser leicht löslich ist [571]).

Basische Rhodochromisalze $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)][(OH)R_4$ (Jörgensen [571])).

Die Darstellung dieser Verbindungsreihe ist bereits (S. 277) besprochen worden. Die basischen Rhodochromisalze sind blaue, mikrokristallinische, in Wasser wenig lösliche Verbindungen, die bei längerem Aufbewahren (schnell bei 100°) Zersetzung erleiden. Sie gehen durch Säuren oder Ammoniumsalze (aus denen sie Ammoniak austreiben) in normale Salze über. Ihre blaue Lösung zeigt alkalische Reaktion und ist identisch mit der blauen Lösung der normalen Salze in Alkalien. Diese Lösungen gehen außerordentlich leicht — unter Rotfärbung — in Lösungen der Erythrosalze über. Im frischen Zustande geben sie blaue Niederschläge mit S_2O_6'', J', Br', $FeCy_6''''$, $FeCy_6'''$, von denen besonders die hellblaue Fällung mit S_2O_6'' charakteristisch ist.

Bromid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)Br_4 \cdot H_2O$ bildet sich unmittelbar bei der Oxydation einer Lösung von Chromobromid (aus 10 g Cr_2O_3) in 150 g Am-

moniumbromid und 750 ccm konzentriertem Ammoniak mit Luft*) oder aus neutralem Bromid und Alkali. Es bildet dunkelblaue, mikroskopische Oktaeder, verliert über H_2SO_4 1 Mol Wasser, ist in Wasser wenig löslich, zersetzt sich allmählich[571]).

Jodid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)J_4$, aus normalem Jodid und Ammoniak, bildet indigoblaue Oktaeder[571]).

Chlorid-Jodid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)Cl_2J_2$ scheidet sich aus einer Lösung von normalem Rhodochlorid in Ammoniak durch Ammoniumjodid in dunkelblauen, spitzen, wenig löslichen Pyramiden ab[571]).

Dithionat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)(S_2O_6)_2 \cdot H_2O$ fällt aus der blauen alkalischen Lösung aller Rhodosalze durch S_2O_6'' aus. Die hellblau glänzenden Schuppen sind in Wasser und verdünnten Alkalien ganz unlöslich. Bei der langsamen Zersetzung scheint sich Aquo-4-Ammoniaksalz zu bilden.

Normale Erythrochromisalze $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]R_5$ (Jörgensen[572])).

Die beim Lösen von Rhodochlorid (5 g) in Wasser (50 ccm) und Ammoniak (35 ccm) entstehende blaue Lösung wird nach einiger Zeit tief karmoisinrot unter Bildung basischer Erythrosalze; sie scheidet dann mit Salpetersäure oder Bromwasserstoffsäure normales Erythro-Chrominitrat oder -bromid ab, welche durch Umkristallisieren zu reinigen sind.

Die normalen Erythrosalze sind karmin- bis karmoisinrote, kristallisierte, in Wasser in verschiedenem Grade lösliche Verbindungen, die sich zum Teil bei längerem Aufbewahren, zum Teil bei 100° zersetzen. Die bei 100° nicht zersetzlichen Erythrosalze lagern sich bei dieser Temperatur in Rhodo-Chromisalze um. Die karminroten (nach Werner**) stark sauren) Lösungen zersetzen sich beim Kochen; in Gegenwart sehr verdünnter Säuren entsteht beim Erwärmen Roseosalz, mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren Purpureosalz. In Alkalien lösen sich die normalen Erythrosalze mit schön roter Farbe unter Bildung basischer Salze.

Da die Erythrosalze allgemein stärker löslich sind als die Rhodosalze, so werden sie weniger leicht gefällt. Charakteristische Reaktionen gibt das Erythrochromion mit $FeCy_6'''$ (rote Nadeln), $FeCy_6''''$, $HgCl_3'$, P_2O_7'''' (hellviolettrote Niederschläge), Cr_2O_7'' (rotgelber Niederschlag). Im Gegensatz zum Rhodochromiion liefert das Erythrochromiion mit $AuCl_4'$, $SnCl_2$, S_2O_6'', CrO_4'' und C_2O_4'' keine Niederschläge. S_2O_6'' gibt nach längerem Stehen große karmoisinrote Kristalle von normalem Erythrodithionat.

Chlorid ist in festem Zustande noch nicht dargestellt worden. Eine Lösung erhält man durch Schütteln des Bromids mit Silberchlorid[572]). Die Gefrierpunkte der wässerigen Lösung hat v. Halban[599]) bestimmt:

Prozentgehalt	Gefrierpunkt	Mol.-Gew.
0,4936	— 0,081°	113,3
0,9092	— 0,140°	120,8
1,255	— 0,183°	127,6
1,610	— 0,231°	129,7

*) Bei der analogen Verarbeitung von $CrCl_2$ scheidet sich kein basisches Salz ab, weil viel mehr Ammoniumchlorid vorhanden ist, das die Bildung neutraler Salze bedingt.

**) Vgl. S. 278, Anmerkung **.

Für Dissoziation in sechs Ionen würde sich ein Molekular-Gewicht 78,1 berechnen. Mit den für Rhodochlorid gefundenen Zahlen stimmen diese gut überein.

Chloroplatinat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]_2(PtCl_6)_5 \cdot 10H_2O$ entsteht aus Nitrat und $PtCl_6''$ nach Alkoholzusatz, als hellschokoladebraune, sehr wenig lösliche Nadeln. Aus Chloridlösung und $PtCl_6''$ entsteht zuerst ein ziegelroter Niederschlag, der durch Wasser in das erstgenannte Salz übergeht[572]).

Chlorid-Jodid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]ClJ_4 \cdot H_2O$ fällt aus der roten ammoniakalischen Lösung von basischem Erythrochlorid durch Jodwasserstoff aus. Es verliert sein Wasser bei 100° und geht in Rhodosalz über[572]).

Bromid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]Br_5 \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben) bildet karmoisinrote, sehr leicht lösliche Nadeln, die über Schwefelsäure ihr Wasser verlieren[572]). Gefrierpunkte der Lösung hat Petersen bestimmt[582]):

Prozentgehalt	Gefrierpunkt	Mol.-Gew.
2,703	— 0,265°	188,7
5,620	— 0,505°	205,9

Hieraus und aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete er den Dissoziationsgrad (α) und den Faktor i für Lösungen, die $^1/_5$ des Formelgewichts in v l enthalten:

v	α	i (aus Gefrierpunkten)	i (aus dem Leitverm.)
2	0,38	—	2,90
2,5	0,47	3,36	—
5	0,46	—	3,30
5,1	0,53	3,67	—
10	0,54	—	3,70
50	0,78	—	4,90
100	0,89	—	5,45
1000	1,02	—	6,10

Die bei höheren Konzentrationen geringe Dissoziation wird also bereits bei 1000 l vollständig[582]). Das Bromid geht bei 100° in Rhodosalz über.

Sulfat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)]_2(SO_4)_5$, aus Bromid und Schwefelsäure unter Alkoholzusatz, bildet blaßkarmoisinrote, in Wasser fast unlösliche Nadeln; zersetzt sich bei 100°[572]).

Nitrat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](NO_3)_5 \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben), karminrote Oktaeder, ist ziemlich leicht löslich; zersetzt sich bei 100°[572]). Der Atommagnetismus von Cr in diesem Salz ist nach Wiedemann[243]) = 35,70.

Hydroxyd entsteht in Lösung aus dem Bromid und Silberoxyd. Die rote alkalische Flüssigkeit reduziert Silberoxyd stark, wobei Roseosalz und Chromsäure entsteht[572]).

Basische Erythrochromisalze $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)R_4$ (Jörgensen[572])) bilden sich, wie erwähnt, als Zwischenstufe bei der Darstellung der normalen Erythrosalze; aus diesen werden sie bereitet durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Alkohol. Es sind rote kristallisierte Verbindungen, die sich meist in Wasser mit schön karmoisinroter Farbe lösen; die Lösung reagiert schwach alkalisch (nach Werner neutral*)). Durch Säuren gehen sie in

*) S. 278, Anmerkung **.

normale Salze über, nicht aber durch Ammoniumsalze, da sie Ammoniak nicht — wie die Rhodosalze — zu verdrängen vermögen.

Aus der wässerigen Lösung der basischen Erythrosalze fällt S_2O_6'' rote Nadeln, $Fe(CN)_6''''$ und $HgBr_3'$ lilarote, $PtCl_6''$ ziegelrote Niederschläge; CrO_4'' fällt nicht, $Fe(CN)_6'''$ erst nach Zusatz von Ammoniak rötlich-chamoisfarbig.

Bromid $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)Br_4 \cdot H_2O$ entsteht aus normalem Rhodo- und Erythrobromid als violettrote, glänzende Kristallblätter, die über Schwefelsäure Wasser verlieren. Es ist sehr leicht in Wasser löslich; bei 100° tritt Zersetzung ein[572]).

Dithionat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)(S_2O_6)_2 \cdot 2H_2O$ entsteht aus den übrigen Salzen durch S_2O_6''. Die dunkelvioletten, schief abgeschnittenen Nadeln sind in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren und in Salmiaklösungen. Es wird bei 100° zersetzt[572]).

Nitrat $[Cr_2(NH_3)_{10}(OH)](OH)(NO_3)_4 \cdot 3{,}5H_2O$ wird aus dem normalen Nitrat dargestellt als glänzende, karmoisinrote Blätter, die sich allmählich — auch neben H_2SO_4 — zersetzen. In Wasser ist es löslich[572]).

Rhodosochromisalze $[Cr_2(H_2O)(OH)_3Am_6]R_3 \cdot aq.$

Als Umwandlungsprodukt bei der Darstellung der Luteosalze wurde dieser Verbindungstypus 1892 von Jörgensen[583, 584]) entdeckt und genau beschrieben. Später hat dann Pfeiffer[595]) einige hierher gehörige Äthylendiaminverbindungen aufgefunden.

Ammoniak-Rhodoso-Chromisalze $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]R_3$ (Jörgensen[583, 584, 589])).

Wenn die zur Luteosalzdarstellung dienende Lösung von Chromochlorid in salmiakhaltigem Ammoniak nach der Oxydation durch Wasserzersetzung längere Zeit (Monate bis Jahre) sich selbst überlassen bleibt, so verwandelt sich das darin enthaltene Luteosalz in Rhodosochromichlorid, das sich neben festem Ammoniumchlorid abscheidet. Von diesem trennt man es durch verdünnte Salzsäure. Das Chlorid dient als Ausgangsstoff für alle anderen Verbindungen, die daraus durch doppelte Umsetzung zu erhalten sind.

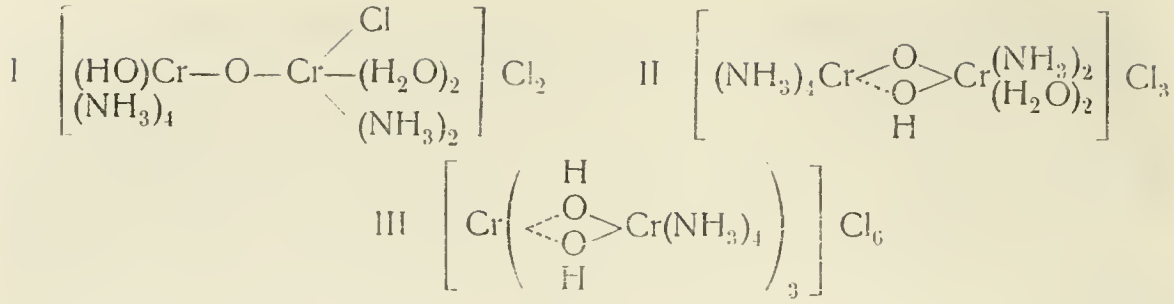
Die Ammoniak-Rhodoso-Chromisalze sind karmoisinrote, kleinkristallinische Verbindungen, die zum Teil mäßig, zum Teil wenig in Wasser löslich sind. Ihre karmin- bis karmoisinroten Lösungen zersetzen sich beim Kochen oder längeren Stehen. In Ammoniak sind sie — ohne Bildung basischer Salze — löslich.

Aus den Lösungen fällen NO_3', Br', J' im Überschuß die entsprechenden Salze aus. Sehr wenig lösliche Niederschläge liefert das Rhodoso-Chromiion mit S_2O_6'', SiF_6'', P_2O_7'''' (hell karmoisin), $HgCl_3'$, $FeCy_6''''$ (lilarot), CrO_4'', $AuCl_4'$ (rotbraun), $PO_4''' + NH_3$, SCN' (bräunlich-karminrot), $PtCl_6''$, $FeCy_6'''$ (chamois), Cr_2O_7'' (orange).

Die Konstitution der Rhodososalze ist noch nicht aufgeklärt, einige Anhaltspunkte liefern die Tatsachen, daß alle sauren Reste ionisierbar sind, daß ein Teil des Wassers ($2H_2O$) fest gebunden ist und endlich, daß bei der Behandlung mit Salzsäure Chloro-4-Ammin-1-Aquo-Chromisalze entstehen:

$$[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]Cl_3 + 5HCl \rightarrow [Cr(H_2O)Cl(NH_3)_4]Cl_2 + CrCl_3 + 2NH_4Cl + 3H_2O.$$

Demnach hielt Jörgensen[584, 589]) die Formel I



für möglich, während Pfeiffer[595]) II vorzog, dann aber[625]) beide verwarf und nunmehr III für die wahrscheinlichste hält, wonach diese Stoffe in die Gruppe der vierkernigen Chromiammine (S. 285) gehören würden.

Chlorid $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (Darstellung s. oben) bildet karmoisinrote schiefe Prismen, die neben H_2SO_4 1 Mol H_2O verlieren und sich bei 100° zersetzen. Bei 18° löst sich 1 Teil in 10,6 Teilen Wasser.

Petersen[582]) hat folgende Gefrierpunkte der wässerigen Lösung bestimmt und daraus das Mol.-Gew. abgeleitet (umgerechnet nach Pfeiffer[595])):

Prozentgehalt	Gefrierpunkt	Mol.-Gew.
0,530	— 0,070°	140,1
3,389	— 0,420°	149,2
3,778	— 0,460°	151,9
4,597	— 0,520°	163,5
5,184	— 0,575°	166,8

Theoretisch berechnet sich für eine Spaltung in vier Ionen ein Mol.-Gew. = 95,4. Hieraus und aus Leitfähigkeitsbestimmungen hat Petersen dann folgende Werte für den Dissoziationsgrad α und den Faktor i berechnet:

1/1/3 Mol	α	i (aus Gefrierp.)	i (aus Leitverm.)
2	0,38	—	2,14
2,3	0,40	2,19	—
2,6	0,41	2,23	—
3,2	0,47	2,40	—
3,6	0,48	2,44	—
10	0,47	—	2,41
20	0,54	—	2,62
22,9	0 53	2,60	—
100	0,69	—	3,07
1000	0,92	—	3,76

Mit zunehmender Verdünnung nähert sich also die Spaltung der vollständigen.

Aus der salzsauren Lösung des Chlorids fällt $PtCl_6''$ rote unlösliche Nadeln von $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]Cl(PtCl_6) \cdot H_2O$. Die neutrale Lösung gibt mit Na_2PtCl_6 blaßrote, ganz unlösliche Nadeln von

$$[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]_2(PtCl_6)_3 \cdot 4H_2O.$$

Mit $AuCl_4'$ entstehen wenig lösliche, rotbraune Nadeln von

$[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]Cl(AuCl_4)_2 \cdot H_2O$ (Jörgensen[583])).

Bromid $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]Br_3 \cdot H_2O$, aus dem Chlorid und Ammoniumbromid, ist dem Chlorid sehr ähnlich[583]).

Jodid $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]J_3 \cdot H_2O$, aus Chlorid und NH_4J, bildet

karmoisinrote, lange, flache Prismen, die wie das Chlorid neben Schwefelsäure $1\,H_2O$ verlieren[583].

Persulfid $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]_2S_{11}\cdot 2H_2O$, aus dem Chlorid und Ammoniumpolysulfid, rotbraune, spitze Oktaeder, ist unlöslich in Wasser[583].

Sulfat $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]_2(SO_4)_3\cdot 3H_2O$ entsteht aus dem Chlorid und $(NH_4)_2SO_4$ oder beim Behandeln des Bisulfats mit Wasser. Die dunkelkarmoisinroten schiefen Prismen sind sehr wenig in Wasser, leicht in Ammoniumchloridlösung löslich und verlieren neben Schwefelsäure 3 Mole Wasser.

Bisulfat $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6](SO_4)(SO_4H)\cdot 0{,}5H_2O$, aus Chlorid und Schwefelsäure nach Zusatz von Alkohol erhalten, bildet karmoisinrote kurze Prismen, die neben Schwefelsäure alles Wasser verlieren; es geht durch Wasser in normales Sulfat über[583].

Chromat $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]_2(CrO_4)_3\cdot 5H_2O$, aus Chlorid und K_2CrO_4, bildet rotbraune, glänzende, rhombische Tafeln, die alles Wasser neben Schwefelsäure verlieren; es ist nur wenig in Wasser löslich[583].

Nitrat $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6](NO_3)_3$, aus dem Chlorid und Salpetersäure, bildet blaßkarmoisinfarbige Nadeln, die neben Schwefelsäure Wasser verlieren und sich bei 100^0 zersetzen; es ist weniger löslich als Chlorid[583].

Bioxalat $[Cr_2(H_2O)(OH)_3(NH_3)_6]_2(C_2O_4)(C_2O_4H)_4$, aus dem Chlorid und $(NH_4)_2C_2O_4$ unter Zusatz von Oxalsäure und Alkohol erhalten, bildet karmoisinrote, schiefe, rhombische Tafeln; es ist nicht leicht löslich, verliert kein Wasser neben Schwefelsäure[583].

Als Äthylendiamin-Rhodoso-Chromisalze $[Cr_2(H_2O)(OH)_3en_3]R_3$ hat Pfeiffer[595] Verbindungen beschrieben, die er jetzt[625] als 6-Äthylendiamin-Hexoltetrachromsalze auffaßt (s. folgenden Abschnitt).

Vierkernige Chromiammine.

Die auf S. 276 behandelten Diol-2-Chromisalze können als Abkömmlinge der Luteosalze $[Cren_3]R_3$ betrachtet werden, in denen ein Äthylendiaminrest durch eine Molekel $(OH)_2Cren_2R$ ersetzt ist. Denkt man sich diesen Substitutionsvorgang noch zweimal wiederholt, so gelangt man zu Verbindungen

$$\left[Cr\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\!\!>Cr\,en_2\right)_3\right]R_6,$$

als deren Vertreter Pfeiffer[625] eine Salzreihe betrachtet, die er früher[595] den Rhodosoverbindungen zugezählt hatte und die zu diesen auch sehr wahrscheinlich in nahen Beziehungen stehen.

6-Äthylendiamin-hexol-4-Chromisalze $\left[Cr\left(\begin{matrix}H\\O\\O\\H\end{matrix}\!\!>Cr\,en_2\right)_3\right]R_6$

(Pfeiffer[625]).

Beim Erwärmen von teilweise entwässertem Chromalaun mit Äthylendiammoniumhydroxyd entsteht — neben Luteosalz — das Sulfat dieser Reihe $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3$, das durch Salzsäure leicht in Chlorid übergeht, aus dem die anderen unten beschriebenen Salze durch doppelte Umsetzung zu erhalten

sind. Die 6-Äthylendiamin-hexol-4-Chromisalze sind rote, kristallisierte, wasserlösliche Verbindungen, die nach dem Trocknen bei 100° die angegebene Zusammensetzung besitzen. Alle Säurereste sind ionisierbar; echte Hydroxylgruppen sind nicht vorhanden, da sie nicht — wie die Hydroxoverbindungen — Säurereste, unter Übergang in Aquosalze, addieren können. Sie sind auch nicht als Aquoverbindungen zu betrachten, weil ihre (roten) Lösungen ganz schwach alkalische Reaktion zeigen. Diese Eigenschaften finden nach Pfeiffer ihren besten Ausdruck in der angegebenen Konstitutionsformel, die noch dadurch bestätigt wird, daß sich bei der Spaltung mit konzentrierter Salzsäure das violette cis-2-Chloro-2-en-Chromichlorid bildet.

Chlorid $[Cr_4(OH)_6en_6]Cl_6 \cdot 6H_2O$ (Darstellung s. oben) bildet rote, gut lösliche Nädelchen; die Gefrierpunkte der Lösungen deuten auf weitgehende elektrolytische Dissoziation.

Bromid $[Cr_4(OH)_6en_6]Br_6 \cdot 4H_2O$, aus dem Chlorid und Ammoniumbromid, bildet rote Nädelchen.

Jodid $[Cr_4(OH)_6en_6]J_6 \cdot 4H_2O$, wenig lösliche Nädelchen, gibt mit Mercurijodid die sehr wenig lösliche, blaßrötlich-gelbe Verbindung

$$[Cr_4(OH)_6en_6]J_6 \cdot 2HgJ_2 \cdot 8H_2O.$$

Rhodanid $[Cr_4(OH)_6en_6](SCN)_6 \cdot H_2O$, lange, wenig lösliche Nadeln.

Sulfat $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, sehr wenig lösliche Nädelchen.

Dithionat $[Cr_4(OH)_6en_6](S_2O_6)_3 \cdot 7H_2O$, sehr wenig lösliche Nädelchen.

Chromat $[Cr_4(OH)_6en_6](CrO_4)_3 \cdot 5H_2O$, bräunlich-rot.

Nitrat $[Cr_4(OH)_6en_6](NO_3)_6 \cdot 6H_2O$, Nädelchen, leicht löslich.

Chromiammine unbekannter Konstitution.

In der Literatur sind einige — aber nicht sehr viele — Chromiammine beschrieben, die nicht hinreichend genau untersucht sind, um in das Wernersche System eingereiht werden zu können. Zu ihnen gehören auch die von Jovitschisch[1285]) beschriebenen Stoffe.

Verbindungen des vier- und fünfwertigen Chroms.

Der weitaus größte Teil der Verbindungen des Chroms — ausgenommen die Perchromate — läßt sich durch Annahme von zwei-, drei- und sechswertigem Metall zwanglos gruppieren. Einige wenige Verbindungen jedoch erfordern nach der Ansicht einiger Autoren die Annahme auch eines vier- und fünfwertigen Chroms; es bedarf diese Ansicht, wenigstens für die Vierwertigkeit, noch weiterer Prüfung, doch mag hinzugefügt werden, daß auch kinetische Untersuchungen über den Mechanismus der Reduktion der Chromsäure zu dem Schlusse geführt haben, daß bei dieser Reaktion als Zwischenstufen Cr^{IV} und Cr^{V} gebildet werden (s. S. 317).

Verbindungen des vierwertigen Chroms.

Durch Erhitzen von getrocknetem Chromihydroxyd auf etwa 300° in Sauerstoff erhält man eine schwarze Verbindung der Zusammensetzung CrO_2, die Manchot und Kraus[507]) als Chromdioxyd, also als Oxyd des vierwertigen Chroms betrachten (vgl. S. 52). Man kann die Verbindung jedoch

auch als basisches Chromichromat $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ auffassen, und da für die erste Anschauung die Beweise fehlen, so wird diese Verbindung zunächst noch unter die Chromichromate eingereiht und dort (S. 397) beschrieben werden.

Verbindungen des fünfwertigen Chroms.

Bei der Einwirkung sehr hoch konzentrierter Salzsäurelösungen bei niedriger Temperatur auf Chromtrioxyd tritt nach Weinland und seinen Schülern[484, 506]) Reduktion zu fünfwertigem Chrom ein, dessen Oxychlorid sich nach Zusatz von Chloriden in Form von Doppelverbindungen isolieren läßt.

Die jodometrische Analyse dieser Stoffe zeigt, daß Reduktion — jedoch nicht bis Cr^{III} — erfolgt ist; wenn man nur drei- und sechswertiges Chrom gelten läßt, so wäre vom Gesamtchrom $^1/_3$ in der ersten, $^2/_3$ in der letzten Form vorhanden, was einem Oxyd $Cr_2O_3 \cdot 4CrO_3 = Cr_6O_{15} = 3Cr_2O_5$ entsprechen würde. Für die Annahme von fünfwertigem Chrom ist nun geltend zu machen, daß dann die Formeln der Verbindungen sehr einfach und übersichtlich werden und daß diese Formeln mit den Molekulargewichtsbestimmungen übereinstimmen, während sie unter Annahme von drei- und sechswertigem Chrom recht verwickelte Gestalt erhalten. Ferner — und das ist sehr wichtig — gelang es Weinland und Fiederer[506]) zu zeigen, daß eine dieser Verbindungen (das Caesiumsalz) mit der analogen Verbindung des fünfwertigen Niobs Mischkristalle liefert. Endgültig bewiesen wäre die Fünfwertigkeit des Chroms jedoch erst, wenn es gelänge, Verbindungen vom Typus $Cr(X^I)_5$ darzustellen und ihre Molekulargewichte zu bestimmen.

Bisher ist nur das Oxychlorid und zwar nur in Form von zwei Typen von Doppelverbindungen bekannt:

$$CrOCl_3 \cdot RCl \quad (R = \text{Pyridin, Chinolin})$$
$$\text{und } CrOCl_3 \cdot 2RCl \quad (R = K, Rb, Cs, NH_4).$$

Man erhält diese Verbindungen, wenn man eine Lösung von CrO_3 in höchst konzentrierter Salzsäure (bei -20^0 bis 0^0 gesättigte Lösung) mit einer Lösung des betreffenden Chlorides in derselben Salzsäure bis zur Kristallabscheidung stehen läßt. Besser noch ist es — nach Meyer und Best[349]) — in mit HCl gesättigtem Eisessig CrO_3 zu lösen und diese Lösung nach einigem Stehen mit dem Chlorid (in HCl-Eisessig) zu versetzen, worauf Kristallisation erfolgt.

In wässeriger Lösung zerfallen diese Verbindungen vollständig in Chromisalz und Chromat. Ein solcher Zerfall in höhere und niedere Oxydationsstufe ist durchaus nicht selten, vgl. z. B. die Mangansäure.

Die Doppelsalze vom Typus $Cr^VOCl_3 \cdot RCl$ (Weinland und Mitarbeiter[484, 524])) kristallisieren in braunroten glitzernden Blättchen, die in konzentrierter Salzsäure und Eisessig unzersetzt mit braunroter Farbe, in Wasser nur unter Zerfall löslich sind.

Chrom-Pyridinium-Oxychlorid $CrOCl_3 \cdot PyHCl$ wurde zuerst von Meyer und Best[349]) nach der „Eisessigmethode" dargestellt und als

$$Cr_3O_3Cl_8 \cdot 3(C_5H_5N \cdot HCl)$$

formuliert. Es kristallisiert in rotbraunen, sechsseitigen oder rechteckigen Täfelchen oder Blättern, die an trockener Luft völlig haltbar sind, sich mit Feuchtigkeit aber bald zersetzen. Das Molekulargewicht in Acetophenon wurde zu 276,3 gefunden (berechnet 289,9)[484, 524]).

Chrom-Chinolinium-Oxychlorid $CrOCl_3 \cdot ChHCl$ bildet Nadeln, die unter dem Mikroskop als orangegelbe, schräg abgeschnittene längliche Täfelchen erscheinen; es ist viel zersetzlicher als das Pyridinsalz[484]).

Die Doppelsalze vom Typus $Cr^{V}OCl_3 \cdot 2RCl$ (Weinland und Fiederer[506, 524])) sind durchweg wasserfrei und kristallisieren in braunrot bis schwarzbraun glitzernden, in der Durchsicht dunkelgranatroten Kristallen; an trockener Luft sind sie ziemlich haltbar, in konzentrierter Salzsäure braunrot löslich. Für ihre Darstellung muß die Salzsäure bei -20^0 gesättigt sein.

Chrom-Kalium-Oxychlorid $CrOCl_3 \cdot 2KCl$, prismatische Formen des rhombischen Systems[506, 524]).

Chrom-Rubidium-Oxychlorid $CrOCl_3 \cdot 2RbCl$, granatrote reguläre Oktaeder[506]).

Chrom-Caesium-Oxychlorid $CrOCl_3 \cdot 2CsCl$, granatrote Oktaeder; bildet mit $NbOCl_3 \cdot 2CsCl$ in verschiedenen Verhältnissen isomorphe Gemische[506]).

Chrom-Ammonium-Oxychlorid $Cr^{V}OCl_3 \cdot 2NH_4Cl$, granatrote, oktaedrische Kristalle des rhombischen oder tetragonalen Systems[506]).

Verbindungen des sechswertigen Chroms.

Während das Chromooxyd eine starke Base ist, besitzt das Chromioxyd — wie sich aus seiner Neigung zur Chromit- und Komplexbildung ergibt — einen mehr amphoteren Charakter, und das Chromtrioxyd ist ein ausgesprochenes Säureanhydrid; die entsprechende Säure — H_2CrO_4 — ist zwar in ungelöstem Zustande nicht existenzfähig, ihre Zusammensetzung ergibt sich aber aus den Formeln ihrer Salze.

Die Chromsäure — als Derivat des sechswertigen Chroms — ist ein vollständiges Analogon der Schwefelsäure, wie auch der Stellung des Chroms im periodischen System entspricht. Die normalen Chromate sind durchweg gut charakterisierte, stabile Verbindungen, welche vielfach mit den Sulfaten und demnach auch mit den Selenaten, Telluraten, Manganaten usw. isomorph sind; auch in den Löslichkeitsverhältnissen zeigt sich eine gewisse Analogie.

Eigentümlicherweise existieren keine sauren Salze vom Typus $MHCrO_4$; dagegen hat die Chromsäure, worin sie sich der im System folgenden Molybdänsäure nähert, die charakteristische Fähigkeit zur Bildung von Polychromaten durch Addition von CrO_3 an die normalen Salze; ähnliche Polysäuren treten beim Schwefel erst bei höherer Temperatur auf. Bisher kennt man — allerdings nur in ihren Salzen — die folgenden Polychromsäuren:

$$H_2Cr_2O_7 = H_2CrO_4 + CrO_3$$
$$H_2Cr_3O_{10} = H_2CrO_4 + 2\,CrO_3$$
$$H_2Cr_4O_{13} = H_2CrO_4 + 3\,CrO_3,$$

von denen die Bichromsäure die bei weitem wichtigste ist.

Außer der Chromsäure leiten sich vom sechswertigen Chrom noch einige halogenhaltige Verbindungen ab, die man als Substitutionsprodukte der Chromsäure auffassen kann.

Die Fähigkeit zur Bildung von Komplexen mit Anionen ist bei der Chromsäure nicht sehr ausgesprochen.

Bildung der Verbindungen des sechswertigen Chroms aus den niedrigeren Oxydationsstufen.

Die Überführung des metallischen Chroms und seiner zwei- und dreiwertigen Ionen in Verbindungen des sechswertigen Elements ist sowohl rein chemisch wie auch elektrochemisch auf mannigfaltige Weise möglich. Die dafür erforderliche Arbeit ergibt sich aus den Normalpotentialen dieser Oxydationsreaktionen (vgl. S. 312 ff.), die Luther[1908]) folgendermaßen schätzte:

$Cr_{met.} \rightarrow CrO_4''$ $\quad {}_0\varepsilon_h = +0{,}6$ Volt
$Cr'' \rightarrow CrO_4''$ $\quad {}_0\varepsilon_h = +1{,}1$ „
$Cr''' \rightarrow CrO_4''$ $\quad {}_0\varepsilon_h = +1{,}5$ „

Weil in sauren Chromsäurelösungen wahrscheinlich das CrO_4''-Ion neben dem $HCrO_4'$-Ion nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt (vgl. S. 310), haben Abegg, Auerbach und Luther*) diese Schätzungswerte auf den Übergang in $HCrO_4'$-Ion umgerechnet und gelangten so, wenn man mit F die Ionenladung eines Grammäquivalents, 96500 Coulomb, bezeichnet, zu folgenden, nur die Größenordnung wiedergebenden Normalpotentialen:

$Cr_{met.} + 4H_2O + 6F \rightarrow HCrO_4' + 7H^{\cdot}$ $\quad {}_0\varepsilon_h = +0{,}4$ Volt
$Cr'' + 4H_2O + 4F \rightarrow HCrO_4' + 7H^{\cdot}$ $\quad {}_0\varepsilon_h = +0{,}9$ „
$Cr''' + 4H_2O + 3F \rightarrow HCrO_4' + 7H^{\cdot}$ $\quad {}_0\varepsilon_h = +1{,}3$ „

Diese elektromotorischen Kräfte wären in — gedachten — galvanischen Ketten zu erwarten, an deren negativem Pol Wasserstoffgas zu Wasserstoffion oxydiert, an deren positivem Pol Chromsäurelösung zu den betreffenden niederen Oxydationsstufen reduziert wird. Umgekehrt müßten mindestens diese Spannungen aufgewendet werden, um die niederen Oxydationsstufen des Chroms anodisch zu Chromsäure zu oxydieren, unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung. Bei rein chemischer Oxydation müssen also Oxydationsmittel angewendet werden, deren Oxydationspotential — auf den Wasserstoffnullpunkt bezogen — mindestens in der angegebenen Höhe liegt. Daß die Oxydation des metallischen Chroms und des Chromoions verhältnismäßig niedrige Oxydationspotentiale erfordern, entspricht dem starken Bestreben dieser Formen, schon von selbst in höhere Oxydationsstufen überzugehen, während das beständige Chromiion der größten Spannung zur Oxydation bedarf.

Dies ändert sich aber, wenn man die Oxydation in alkalischer Lösung betrachtet. Durch Kombination mit dem Potential des Wasserstoffs in saurer ($\pm 0{,}0$) und alkalischer Lösung ($-0{,}82$) und mit dem Löslichkeitsprodukt des Chromihydroxyds ($5 \cdot 10^{-31}$) ergibt sich nämlich das Normalpotential

$Cr(OH)_3 + 5OH' + 3F \rightarrow CrO_4'' + 4H_2O$ $\quad {}_0\varepsilon_h = -0{,}1$ Volt.

Danach sollte Chromihydroxyd, in Alkali suspendiert, von selbst unter Wasserstoffentwickelung in Chromat übergehen. Wegen der Unsicherheit der diesen Schätzungen zugrunde gelegten Werte kann man diese Folgerung nicht als bewiesen ansehen (vgl. S. 315). So viel ist aber gewiß, daß die Oxydation von Chromihydroxyd in Alkali zu Chromat nur sehr schwacher Oxydationsmittel bedarf; wie weiter unten gezeigt wird, genügt dazu z. B. schon Quecksilberoxyd, dessen Oxydationspotential ${}_0\varepsilon_h$ nur $+0{,}1$ Volt beträgt.

Am wichtigsten ist praktisch und theoretisch der Übergang des dreiwertigen Chroms — der niederen stabilen Oxydationsstufe — in das sechswertige Element — die höhere stabile Oxydationsstufe.

*) Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten, Halle 1911.

Rein chemische Oxydation.

Oxydation unter Ausschluß von Wasser. Chromihydroxyd wird durch Ozon nach Mailfert[874]) in Chromtrioxyd verwandelt; es absorbiert auch bereits beim Erhitzen auf etwa 300° Sauerstoff (sogar aus der Luft), doch geht hierbei, selbst unter 12 Atm. Sauerstoffdruck[1374]), nur ein Teil des dreiwertigen Chroms in die sechswertige Form über (vgl. S. 397). Wasserfreies Chromioxyd nimmt bis 1200° wenigstens keinen Sauerstoff auf (s. S. 122 u. 327). Die Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff beim Glühen verläuft dagegen vollständig, wenn dem Chromoxyd Alkalien oder Erdalkalien beigemengt sind, welche die gebildete Chromsäure in hitzebeständige Chromate verwandeln. Auch in Gegenwart von K_2SO_4 wird über 1000° aus Cr_2O_3 Chromat gebildet. Nach Milbauer[1374]) findet auch weitgehende oder quantitative Chromatbildung statt, wenn Gemische von Chromhydroxyd mit Ag_2O, MgO, ZnO, CdO, PbO in Sauerstoff von 12 Atm. Druck auf 460° erhitzt werden. Noch leichter als durch Sauerstoffgas erfolgt die Oxydation des Chromioxyds beim Erhitzen mit Alkalien und Oxydationsmitteln (KNO_3, $KClO_3$, Na_2O_2 u. dergl.), wie ausführlich im Abschnitt „Technologie" (S. 293) auseinandergesetzt ist.

Oxydation in wässeriger Lösung. Die Überführung der Chromiverbindungen in Chromsäure erfolgt, wie sich aus den oben besprochenen Oxydationspotentialen ergibt, viel leichter in Gegenwart von Alkalien als in sauren Flüssigkeiten.

Oxydation in alkalischer Lösung. Chromihydroxyd oder -oxyd, in Alkalien suspendiert oder als Chromit gelöst, wird — besonders schnell beim Erwärmen — zu Chromat oxydiert durch zahlreiche der bekannten, in alkalischer Lösung wirksamen Oxydationsmittel. Besonders gut verwendbar sind Chlor (Hypochlorit)[681]), Brom[732, 765]) und Wasserstoffperoxyd (Na_2O_2)[736]) sowie Persulfate. Aber auch Jod, Ferricyankalium[736]), Permanganate[693]), Bleisuperoxyd[710]), Mangandioxyd und sogar Quecksilberoxyd[73-]), Kupferoxyd[814]) und Silberoxyd[1251]) können die Oxydation bewirken. Bemerkenswert ist, daß auch in Abwesenheit von freiem Alkali $Cr(OH)_3$ und geglühtes Chromioxyd, das sonst ganz unlöslich ist, durch Permanganat in der Hitze in Chromat verwandelt wird[721, 790]).

Oxydation in saurer Lösung. Chromisalzlösungen werden in Gegenwart verdünnter Mineralsäuren (besonders Salpetersäure) durch $KMnO_4$, PbO_2 und MnO_2 langsam in der Kälte, schnell in der Hitze oxydiert[732, 295]), auch Cerinitrat wirkt analog[722]). Sehr glatt und vollständig verläuft auch in schwefelsaurer Lösung die Oxydation mit Persulfaten; das Verfahren ist vorteilhaft anwendbar zur Trennung von Chrom und Mangan, indem dieses dann in MnO_2 übergeht[1028]).

In Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure werden Chromisalze und auch geglühtes Cr_2O_3 durch PbO_2, MnO_2 und $KClO_3$ oxydiert; letztes bewirkt die Umwandlung in Chromat auch in konzentrierter Salpetersäure[732]).

Elektrochemische Oxydation.

Metallisches Chrom (in passivem Zustande, s. S. 35 ff.) löst sich als Anode eines hinreichend starken Stromes zu Chromsäure*) elektrochemisch

*) In gewissen Elektrolyten tritt allerdings keine Lösung ein.

sechswertig nach dem Faradayschen Gesetz, besonders in starken Alkalien. Das dazu erforderliche Potential schätzt Luther[1008]) auf $_0\varepsilon_h = +0{,}6$ Volt. Die Einzelheiten dieser Reaktion sind auf S. 40 im Abschnitt „Passivität" besprochen (Hittorf[987]), Lorenz[974])).

Die unmittelbare elektrochemische Auflösung des Chroms kann nach einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1029]) zur Darstellung von Chromaten neben Alkali Verwendung finden, indem man eine Alkalisalzlösung mit Chrom oder einer Chromlegierung (Ferrochrom) als Anode elektrolysiert und an dieser zur Bindung der Chromsäure Hydroxyde oder Carbonate hinzufügt.

Chromiverbindungen können in Gegenwart von OH'-Ionen durch anodische Oxydation leicht in Chromate übergeführt werden (vgl. w. u.). Aber auch in saurer Lösung ist unter gewissen Bedingungen die elektrolytische Oxydation durchführbar, wie Regelsberger[992]) zuerst nachwies. Genauer ist neuerdings diese elektrolytische Chromatbildung in saurer Lösung von Müller und Soller[1061]) untersucht worden, die zu den folgenden Ergebnissen kamen:

Schwefelsaure Chromisalzlösungen werden bei Zimmertemperatur an glatten Platinanoden überhaupt nicht oxydiert*); bei 60° findet CrO_4''-Bildung statt; auch bei gewöhnlicher Temperatur kann an glattem Platin in Gegenwart von Chlor- und Fluorionen die Oxydation erfolgen. Zum Beispiel erhielt Skirrow[1032]) in schwefelsauren Lösungen, die etwa 2,5 normal an Fluorwasserstoff waren, bis 70 Proz. Stromausbeute an CrO_3 (bei Zimmertemperatur)**), während Levi und Ageno[1083]) in $^1/_4$ bis $^1/_2$-n Fluorwasserstofflösungen bei 50° bis 60° etwa 50 Proz. Ausbeute erhielten.

An platiniertem Platin können auch bei gewöhnlicher Temperatur in rein schwefelsaurer Lösung Oxydationen bis etwa 50 Proz. CrO_3 erzielt werden, wobei die Ausbeute mit abnehmender Stromdichte steigt[1061]); auch hier kann durch HF eine weitere Steigerung der Oxydationswirkung stattfinden[1083]).

Auffallend viel leichter als an Platinanoden findet nun, wie bereits Regelsberger festgestellt hatte, die Chromatbildung in saurer Lösung an Bleisuperoxydanoden statt. Der Einfluß der verschiedenen Faktoren bei Anwendung dieser Anoden auf die Stromausbeuten von CrO_3 ergibt sich aus den folgenden Tabellen:

Einfluß der Stromdichte:
(1 l enthielt 36,1 g Cr_2O_3***))

Stromdichte Amp./qcm	Stromausbeute an CrO_3
0,0457	80,4 Proz.
0,0228	88,9 „
0,0046	96,7 „

Einfluß der Konzentration:

g Cr_2O_3 im Liter	Amp./qcm	Stromausbeute an CrO_3
36,1	0,0046	96,7 Proz.
21,6	0,0046	97,2 „
36,1	0,0457	80,4 „
10,8	0,0457	54,9 „

*) Vgl. die Anmerkung auf S. 292.

**) Wahrscheinlich waren diese Lösungen nicht ganz bleifrei, da auch ohne HF bei gewöhnlicher Temperatur bis 28 Proz. CrO_3 erhalten wurden.

***) In Form von Chromalaun.

Einfluß der Temperatur:

Temp.	g Cr_2O_3 im Liter	Amp./qcm	Stromausbeute an CrO_3
20^0	21,6	0,0046	97,2 Proz.
$3,5^0$	21,6	0,0046	96.1 „
20^0	10,8	0,0457	54,9 „
$1,5^0$	10,8	0,0457	28,2 „

Niedere Stromdichte, erhöhte Temperatur und hohe Chromsalzkonzentration begünstigen also die Chromsäurebildung; der Einfluß der Säurekonzentration ist nicht untersucht*).

Die merkwürdige Wirkung des Bleisuperoxyds ist von Regelsberger[992]) so aufgefaßt worden, daß die Oxydation des Chromisalzes durch PbO_2 rein chemisch erfolgt, während der Strom nur das PbO_2 regeneriert. Demgegenüber nahmen Le Blanc[999]) und Coehn[1030]) an, daß die Überlegenheit der Bleisuperoxydanode über die Platinanode durch höhere Überspannung des Sauerstoffs an jener bedingt sei. Müller und Soller haben nun aber nachgewiesen, daß glattes Platin und PbO_2 in reiner 1 n H_2SO_4 bei gleicher Stromdichte (von 0,0046 bis 0,047 Amp./qcm) keine wesentlich verschiedene anodische Überspannung zeigen, während in Gegenwart von Chromisulfat das Potential von PbO_2 nach der Kathodenseite erniedrigt, beim Platin aber sogar (anomal) erhöht wird. Da also bei Elektrolyse von Chromisulfatlösungen an glatten Platinanoden (bei gleicher Stromdichte) das Potential weit anodischer ist, als an Bleisuperoxyd, so kann die verschiedene Wirkung nicht durch verschiedene Überspannung erklärt werden, sondern sie ist nach Müller und Soller[1061]) eine rein katalytische Wirkung des Bleisuperoxyds, wofür auch die starke Erhöhung der Chromatbildung durch sehr geringe Bleimengen spricht. Hiermit vereinbar ist rein chemische Oxydationswirkung des Bleisuperoxyds.

Ausführliche Versuche über den Einfluß von Konzentration, Stromdichte, Temperatur, Anodenmaterial sowie von verschiedenen Zusätzen auf die Oxydation von Chromlösungen hat auch Schmiedt[1143b]) ausgeführt.

Über die technische Ausbildung der Oxydation in saurer Lösung vgl. den Abschnitt „Regenerierung der Chromlaugen“ (S. 297).

Bildung fester Chromate.

Die löslichen Chromate erhält man durch geeignete Konzentration ihrer Lösungen, die unlöslichen meist durch doppelte Umsetzung, wobei — wie immer — der Wert des Löslichkeitsprodukts $[M^{\cdot\cdot}][CrO_4'']=L$ den Vorgang der Abscheidung des festen Salzes bestimmt. Die Bedingungen für die Bildung von festen Bichromaten — und ganz analog von Tri- und Tetrachromaten — ergeben sich ebenfalls aus dem Löslichkeitsprodukt

$$L_{Bichromat} = [M^{\cdot\cdot}][Cr_2O_7'']$$

Da Bichromate durchweg leicht löslich sind, so sind zu ihrer Abscheidung

*) Ältere Autoren hatten auch an glattem Platin merkliche Mengen CrO_3 erhalten, was nach Müller und Soller vielleicht durch geringen Bleigehalt des Materials bedingt war; schon sehr geringe Bleimengen schlagen sich nämlich auf der Anode als PbO_2 nieder und erhöhen dann die CrO_3-Ausbeuten beträchtlich.

erhebliche Metall- und Cr_2O_7''-Konzentrationen erforderlich; die letzten erzielt man am einfachsten durch Auflösen von CrO_3, das viel Cr_2O_7''-Ionen liefert (s. S. 310), weniger gut, aber früher viel verwendet, durch Zusatz anderer Säuren zu Chromaten. Wenn das in Bichromat überzuführende Chromat sehr wenig löslich, also $[M^{\cdot\cdot}]$ sehr klein ist, so muß natürlich zur Erreichung des Löslichkeitsprodukts eine relativ viel größere Cr_2O_7''-Konzentration vorhanden sein, als bei leicht löslichen Chromaten; hieraus erklärt sich die schwierigere Herstellbarkeit der Bichromate von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und $Ag^{\cdot}$ gegenüber denen des $Ca^{\cdot\cdot}$ oder der Alkalimetalle und andererseits der totale Zerfall der zuerst genannten Bichromate in Wasser.

Eine Temperaturerhöhung wird die Bichromatbildung begünstigen, insofern sie die Löslichkeit des Chromats erhöht; da sie aber sehr wahrscheinlich gleichzeitig die Cr_2O_7''-Konzentration vermindert, so kann die Gesamtwirkung, je nach dem überwiegenden Faktor, verschieden ausfallen. (Siehe hierzu Abegg und Cox[1042]).

Technologie der Chromate.

Verarbeitung von Chromeisenstein auf Bichromate und Chromate der Alkalien.

Für die Darstellung von Chromverbindungen in großem Maßstabe dient ausschließlich der Chromeisenstein, der in Gegenwart von starken Basen und Oxydationsmitteln Chromate liefert nach der Gleichung

$$2\,Fe(CrO_2)_2 + 8\,NaOH + 7\,O \rightarrow Fe_2O_3 + 4\,Na_2CrO_4 + 4\,H_2O.$$

Die technische Ausführung dieses Vorganges hat natürlich im Laufe der Jahre sehr mannigfaltige Abänderungen erfahren.

Alkali und Sauerstoff führte man dem Erz zuerst gleichzeitig in Form von Kaliumnitrat zu, das aber viel zu hoch im Preise steht und außerdem auch bei der erforderlichen sehr hohen Temperatur die Apparate (Herdsohle) sehr schnell zerstörte. Man ging deswegen dazu über, das Alkali in Form der Hydroxyde oder Carbonate von Kalium oder Natrium zuzusetzen, während zur Oxydation der atmosphärische Sauerstoff diente. Die Anwendung dieses an Wohlfeilheit nicht zu übertreffenden Oxydationsmittels hat sich bis jetzt unverändert bewährt, dagegen zeigte sich bei Benutzung der Alkalihydroxyde und -carbonate der Übelstand, daß das Erz in der leicht flüssigen Schmelze zu Boden sank und sich dann der Oxydation entzog*).

Diese Schwierigkeit wurde erst völlig überwunden, als man nach einem Vorschlage Stromeyers der Schmelze Kalk oder Kreide zusetzte. Unter diesen Umständen bleibt die erhitzte Masse teigartig, so daß die Luft leicht überall hinzutreten kann. Der Kalk hat außerdem den Vorzug eines geringen Preises, und man könnte deswegen daran denken, Kalk als alleinigen basischen Zuschlag zu verwenden, wobei man zunächst Calciumchromat gewinnen würde, das leicht in Alkalichromat umzuwandeln wäre. Es hat sich aber gezeigt, daß es doch vorteilhafter ist, neben Kalk noch Alkalicarbonat zuzusetzen, weil dadurch die Aufschlußarbeit erleichtert und beschleunigt wird. Die dem Erz zuzusetzende Menge an Basis richtet sich natürlich nach dem Gehalt an Chrom; sie muß mindestens so bemessen sein, daß — entsprechend der obigen Gleichung — alles Chrom in Chromat übergeführt

*) Vgl. dagegen unten die neueren Patente.

werden kann. Über die erforderlichen relativen Mengen von Kalk (Kreide), Alkalicarbonat und Erz sind sehr verschiedene Angaben gemacht worden.

Im großen und ganzen ist die Natur des zugesetzten Alkalihydroxyds oder -carbonats für den Aufschluß des Chromeisensteins ohne Belang; es kann deswegen ebenso leicht Natriumbichromat wie Kaliumbichromat erhalten werden. Früher stellte man fast ausschließlich das Kaliumsalz her, das besser kristallisiert. Da aber die Kaliumsalze viel wertvoller sind als Natriumsalze, so wandte man sich im Laufe der Zeit immer mehr der Fabrikation des Natriumsalzes zu, das für die meisten Verwendungszwecke dem Kaliumsalz als völlig gleichwertig betrachtet werden kann, ihm aber — abgesehen vom Preise — noch durch relativ größeren Chromsäuregehalt und größere Löslichkeit überlegen ist. Da überdies auch das Natriumbichromat leicht in das Kaliumsalz verwandelt werden kann, so dürfte jenes als erstes Erzeugnis des Chromeisensteinaufschlusses bald das vorherrschende sein.

Das zurzeit im Großbetriebe übliche Verfahren zur Verarbeitung von Chromeisenstein auf Natriumbichromat*) zerfällt in die folgenden Teile: 1. Röstvorgang, 2. Auslaugung, 3. Säuerung (Umwandlung der Chromate in Bichromate), 4. Fertigstellung.

1. Für den Röstvorgang müssen alle Materialien (Erz, Kalk, Soda) aufs feinste gepulvert sein. Sie werden in dem durch die Natur des Erzes und die Erfahrung gegebenen Verhältnisse sorgfältig gemischt und gelangen sodann in einen Flammofen (Fortschaufelungs- oder Drehofen), in dem sie unter starkem Luftzutritt geglüht werden. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis an einer Probe völlige Zersetzung des Erzes zu erkennen ist.

2. Nach dem Abkühlen der Schmelze entfernt man sie aus dem Ofen und unterwirft sie nun der Auslaugung. Zu diesem Zwecke übergießt man sie mit etwa der doppelten Menge Wasser, dem etwa 5 Proz. Soda mehr als zur völligen Umwandlung des Calciumchromats in Natriumsalz erforderlich ist, zugesetzt sind, und erhitzt die ganze Masse in mit Rührwerk versehenen eisernen Zylindern unter Druck mit direktem Dampf auf 120^0 bis 130^0, denn nur oberhalb 100^0 und nur durch Alkalilösungen ist völlige Auslaugung möglich.

3. Die aus den Zylindern ablaufende Flüssigkeit, die neben Chromat noch Natriumhydroxyd enthält, wird zunächst bis zur Dichte 1,5 konzentriert. Da sie auf dieser Stufe beim Erkalten neutrales Chromat ($Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$) abscheiden würde, während die Darstellung von Bichromat beabsichtigt ist, so wird die Überführung in dieses — die Säuerung — in der Hitze vorgenommen. Man setzt der konzentrierten Lauge so viel Schwefelsäure (von 80 Proz. H_2SO_4) zu, daß alles Carbonatalkali neutralisiert wird und außerdem das ganze neutrale Chromat in Bichromat übergeht**), entsprechend der Gleichung:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O$$

oder

$$2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \rightarrow Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Es scheidet sich sodann zuerst wasserfreies Natriumsulfat ab, während das Bichromat noch in Lösung bleibt. Um das Salz zu gewinnen, dampft

*) Vgl. die Schilderung von Lunge[963]), Häussermann[957]) und besonders die Mitteilungen von Beltzer[1006]), der auch die Praxis der Chromatbetriebe und ihre ökonomischen Bedingungen sehr eingehend berücksichtigt.

**) Überschuß von Schwefelsäure ist unzulässig, da etwa gebildete Chromsäure nicht gewonnen werden kann.

man die Flüssigkeit — nach dem Abgießen vom Sulfat — auf die Dichte von 1,7 ein (1650 g $Na_2Cr_2O_7$ im Liter) und läßt sie sodann erkalten, wobei das Salz je nach den Bedingungen in Form großer Kristalle oder feiner Nadeln kristallisiert.

4. Zum Schluß wird das Salz bei 40° bis 50° getrocknet. Eine gute Handelsware enthält 98—99 Proz. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$.

Bei gut geleitetem Betriebe beträgt die Ausbeute an Natriumbichromat 90 Proz. der theoretischen.

Falls die Herstellung von Kaliumbichromat beabsichtigt ist, so wird zum Aufschließen und Auslaugen an Stelle von Soda Pottasche verwendet.

Außer dem beschriebenen, im Großbetriebe erprobten Verfahren sind noch zahlreiche andere Vorschläge zur Verarbeitung von Chromeisenstein gemacht worden, die sich zum Teil nur auf geringe Abänderungen beziehen, zum Teil aber auch grundsätzlich von jenem abweichen. Einige der letzten sollen hier in Kürze mitgeteilt werden, obwohl über ihre Brauchbarkeit bestimmte Angaben nicht vorliegen.

Um das Niedersinken des Erzes in der dünnflüssigen Masse (ohne Kalk) zu vermeiden, soll nach Römer[1079]) das Erz zuerst mit unzureichenden Mengen Alkalicarbonat geglüht werden, so daß das überschüssige Erz die Masse locker hält, worauf dann nach dem Auslaugen der Rest nochmals, und zwar vollständig aufgeschlossen wird, indem jetzt, wo nur eine niedrigere Temperatur erforderlich ist, durch Eisenoxyd u. dergl. die Dünnflüssigkeit verhindert wird.

Gleichfalls ohne Kalkzusatz soll nach einem Patent der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1049]) gearbeitet werden, und zwar mit Kaliumhydroxyd, wobei der Aufschluß, falls für reichlichen Luftzutritt gesorgt ist, bereits bei 300° bis 500° stattfindet, während sonst etwa 1000° erforderlich sind. NaOH, K_2CO_3 und Na_2CO_3 lassen sich in gleicher Weise nicht anwenden, was wohl auf Bildung von Kaliumsuperoxyd beruht (vgl. Vis[1407])).

Daß in der Tat NaOH bei niedriger Temperatur den Chromeisenstein nicht aufschließt, wird von der Chemischen Fabrik Billwärder[1058]) bestätigt. Man kann aber nach diesem Patent das billigere NaOH dadurch auch für niedrige Temperaturen (500° bis 600°) verwendbar machen, daß man Sauerstoffüberträger (Manganate, Permanganate, Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd) zusetzt. Andererseits kann man auch nach einem Patent derselben Firma[1023]) den Chromeisenstein mit Natriumhydroxyd ohne diese Zusätze aufschließen, indem man in einem Eisentiegel (Anode) mit eingetauchter Eisenkathode elektrolysiert und in die Nähe der Kathode einen kräftigen Luftstrom leitet, wobei aus dem elektrolytisch abgeschiedenen Natrium Natriumsuperoxyd gebildet wird.

Während alle diese neueren Vorschläge dahin gehen, mit reinen Alkalihydroxyden oder -carbonaten zu arbeiten, hat man früher von verschiedenen Seiten befürwortet, die Alkalicarbonate durch die Sulfate zu ersetzen; die Wirksamkeit dieser Stoffe ist aber von anderer Seite durchaus bestritten worden. Auch die Anwendung von Alkalichloriden in Verbindung mit überhitztem Wasserdampf ist empfohlen worden.

Die Firma „Deutsche Solvay-Werke“[970]) will an Stelle von Kalk Eisenoxyd verwenden, das sich zunächst mit der Soda zu Natriumferrit umsetzt; dieses wirkt auf den Chromeisenstein aufschließend unter Bildung von Natriumchromit, das dann zu Natriumchromat oxydiert wird. Das Eisenoxyd

kehrt stets wieder in den Betrieb zurück und gestattet — da es Erzreste enthält — eine vollständige Ausnutzung des Materials, was beim Kalk nicht der Fall sein soll.

Schließlich mag noch ein Vorschlag der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[1025]) erwähnt werden, den Chromeisenstein auf nassem Wege aufzuschließen, indem man ihn mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln (CrO_3, MnO_2, PbO_2) auf mehr als 130° erhitzt. Das Ferrisulfat fällt dann aus und man erhält mit CrO_3 eine Lösung von Chromschwefelsäure, während bei Anwendung von MnO_2 oder PbO_2 unmittelbar Chromsäure entsteht. Eine Regenerierung des Oxydationsmittels durch Elektrolyse ist zweckmäßig.

Über die direkte Gewinnung von Chromisalzen aus dem Erz[1349]) vgl. S. 74/75; über die Erzeugung von Chromlegierungen unmittelbar aus den Erzen vgl. S. 437.

Das oben geschilderte Verfahren der Auslaugung und Säuerung erfordert ziemlich erhebliche Mengen von Soda und Schwefelsäure, die am Schluß in Form des wenig wertvollen Natriumsulfats wieder erhalten werden. Man hat sich deswegen bestrebt, die beiden Vorgänge so auszuführen, daß keine Materialverluste eintreten. Werden beim Aufschluß äquivalente Mengen von Kalk und Soda verwendet, so erhält man gleiche Mengen von Calcium- und Natriumchromat, die in Wasser suspendiert und mit Kohlensäure und Ammoniak behandelt, im Sinne der folgenden Gleichung reagieren:

$$CaCrO_4 + Na_2CrO_4 + CO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2Na(NH_4)CrO_4.$$

Wird nun die von $CaCO_3$ befreite Lösung erhitzt, so entweicht das ganze angewandte Ammoniak, welches in den Betrieb zurückkehrt, während eine reine $Na_2Cr_2O_7$-Lösung verbleibt (Rauter*)).

In ähnlicher Weise wollte auch Pontius[879]) die ersten Laugen durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck in Bichromatlösungen verwandeln.

Auf einem ganz anderen Wege erreichte Häussermann[957]) die Umwandlung von Chromat in Bichromat. Er fand nämlich, daß sich bei der Elektrolyse einer Chromatlösung mit Diaphragma an einer unangreifbaren Anode Bichromat bildet, im Sinne der Ionengleichung

$$2CrO_4'' + 2H_2O \rightarrow Cr_2O_7'' + O + H_2 + 2OH'.$$

Praktisch wird diese Reaktion, um Chromatverluste im Kathodenraum zu vermeiden, in der Weise ausgeführt, daß man nur den Anodenraum mit Chromatlösung beschickt, an der Kathode aber Natriumhydroxyd verwendet. Nach der angeführten Gleichung wäre nun anzunehmen, daß auf jedes Mol Cr_2O_7 je 2 Mole Hydroxyd gebildet würden; in der Tat fanden aber Müller und Sauer[1254]) erheblich geringere Ausbeuten an Hydroxyd an der Kathode; sie stellten denn auch fest, daß sich im Diaphragma eine wesentlich konzentriertere Hydroxydlösung während des Stromdurchganges bildet als an der Kathode und erklärten dies aus den besonderen Erscheinungen der Ionenwanderung im Diaphragma.

Der Vorteil dieses und der obigen Verfahren gegenüber der Schwefelsäuresäuerung besteht darin, daß ein Teil des angewandten Natriums in Form von Hydroxyd wiedergewonnen wird, daß kein Verbrauch an Schwefelsäure stattfindet und schließlich eine sulfatfreie Lauge entsteht. Es ist deswegen anzunehmen, daß das Ammoniak-Kohlensäure-Verfahren und Häussermanns elektrolytisches Verfahren Eingang in die Praxis gefunden haben.

*) Anorganische Chemische Industrie (Sammlg. Göschen) III, 94.

Eine ausführliche Beschreibung der Verarbeitung des Chromeisensteins hat Wickop in der Monographie „Die Herstellung der Alkalibichromate" geliefert*).

Verarbeitung der Bichromate.

Es ist bereits erwähnt worden, daß man beim Aufschluß des Chromeisensteins meist nicht die entstehenden neutralen Chromate isoliert, sondern zuerst die chromsäurereicheren und deswegen technisch wertvolleren Bichromate in reiner Form abscheidet, deren weitere Verarbeitung zu anderen Chromaten einfach ist. Ist der Aufschluß und die Auslaugung wie gewöhnlich mit Soda erfolgt, so gewinnt man aus der Natriumbichromatlösung das viel weniger lösliche Kaliumbichromat, indem man vor dem Eindampfen KCl zusetzt, worauf sich ein Teil des Natriumchlorids abscheidet. In ganz analoger Weise läßt sich auch das Ammoniumbichromat herstellen. Aus den Bichromaten sind die neutralen Chromate durch Verschmelzen mit Alkalihydroxyd oder durch Neutralisation der Lösungen mit entsprechender Basis und Eindampfen zu erhalten. Die älteren Methoden, die zur Darstellung von Alkalichromaten und Bichromaten in kleinem Maßstabe vorgeschlagen sind, kommen heute nicht mehr in Betracht. Die Verfahren zur Darstellung der einzelnen Metallchromate sind unten jeweils angegeben.

Die Regenerierung der Chromlaugen.

Der Bedarf der Industrie an Chromsäure zu Oxydationszwecken ist ein recht beträchtlicher, besonders in der Alizarinfabrikation zur Überführung des Anthracens in Anthrachinon. Dementsprechend entstehen auch große Mengen chromisalzhaltiger Abfälle, deren Rückverwandlung in Chromsäure, die „Regeneration der Chromsäure" aus Chromlaugen, eine ökonomische Notwendigkeit ist. Da die Chromsäure für Oxydationen durchweg als schwefelsaure Lösung der Alkalibichromate — hauptsächlich des Natriumbichromats — zur Verwendung kommt, wobei sie im Sinne der Gleichung

$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

reduziert wird, so handelt es sich hauptsächlich darum, eine schwefelsaure Natriumchromalaunlösung auf dem billigsten Wege wieder in eine schwefelsaure Bichromatlösung zu verwandeln.

Da nun die Oxydation saurer Chromisalzlösungen (vgl. S. 290) auf rein chemischem Wege nur mit besonders kräftigen — und teuren — Oxydationsmitteln gelingt, so war es naheliegend, zunächst die weit einfacher ausführbare Oxydation in Gegenwart von Alkalien zur Regenerierung der Chromsäure zu wählen. Man verfuhr einfach so, daß man aus den sauren Chromisalzlaugen das Chromihydroxyd mit Kalk oder Magnesia fällte und dann durch Glühen mit Kalk und Soda — wie bei der Verarbeitung des Chromeisensteins — wieder in Chromat verwandelte. Nach einem Vorschlage von Dercum[986]) sollte das mit Kalk gefällte Chromihydroxyd direkt in der Flüssigkeit durch Chlorkalkzusatz oxydiert werden. Häussermann[957]) vermied die mit dem Glühen verbundenen Übelstände dadurch, daß er zunächst eine alkalische Chromitlauge herstellte, die dann unter Anwendung eines Diaphragmas elektrolytisch an der Anode in Chromatlösung und weiter in eine Bichromatlösung umgewandelt werden konnte. Ähnlich soll nach der

*) Halle, W. Knapp, 1911.

Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron die Chromsulfatlösung oxydiert werden, indem man die Anodenlösung durch Kalkzusatz stets alkalisch hält[1027]).

Einen etwas abweichenden Weg ging Regelsberger[992]). Er hatte gefunden, daß die Regeneration durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Kalk und Chromhydroxyd (d. h. durch Chlorkalk) praktisch durchführbar ist, hielt es aber für vorteilhafter, die Erzeugung des Oxydationsmittels und des notwendigen Alkalis sowie die Oxydierung des Chromisalzes zu vereinigen, und zwar durch Elektrolyse der Chromisalzlaugen in Gegenwart von Alkalichlorid ohne Diaphragma. Hierbei tritt kathodisch Alkali, anodisch Chlor auf, die sich zu Hypochlorit vereinigen und als solches das Chrom oxydieren. Allerdings tritt diese Oxydation bei Anwendung saurer Chromilaugen erst dann ein, wenn durch das kathodisch gebildete Alkali alle Säure neutralisiert ist und überdies die Lauge einen gewissen Grad von Alkalität erlangt hat. Bis dahin entweicht an der Anode gasförmiges Chlor, so daß es also auch bei diesem Verfahren zweckmäßig ist, nicht von den sauren Chromisalzlösungen auszugehen, sondern das durch Kalk gefällte $Cr(OH)_3$ in Alkalichlorid zu suspendieren oder auch jene Lösung noch vor der Elektrolyse alkalisch zu machen.

Allen Regenerationsverfahren nun, die mit alkalischen Lösungen arbeiten, haftet der Übelstand großer Schwefelsäureverluste an. Die für die Oxydationswirkung erforderliche Schwefelsäure muß nämlich vor der Regeneration der Chromsäure neutralisiert werden und geht so als wertloses Calciumsulfat oder Alkalisulfat verloren. Es war daher ein großer Fortschritt, als man fand, daß die schwefelsauren Natriumchromisulfatlösungen unter gewissen Umständen auch unmittelbar auf elektrolytischem Wege oxydierbar seien. Es ist oben (S. 291) bereits mitgeteilt worden, daß bei Elektrolyse von Chromisulfatlösungen mit Diaphragma an Platinanoden keine Chromsäure entsteht, während an Bleidioxydanoden die Stromausbeute bis 100 Proz. steigen kann*). Auf Grund dieser Erkenntnis, deren theoretische Seite bereits oben klargelegt ist, konnte dann Regelsberger[992]) (1897—1899) die Regeneration der sauren Chromisalzlaugen auf elektrolytischem Wege durchführen, während unabhängig von ihm Le Blanc[999]) 1900 ein analoges — aber technisch besser durchgebildetes — Verfahren beschrieb, das den Höchster Farbwerken[993]) geschützt wurde. Hiernach wird schwefelsaure Chromisulfatlösung (100 g Cr_2O_3, 350 g H_2SO_4 im Liter) zwischen Bleielektroden, die durch säurefeste Diaphragmen**) getrennt sind, der Elektrolyse unterworfen. Die saure Lauge kommt zuerst an die Kathode und bleibt dann ebenso lange an den Anoden, wo die Oxydation nach dem Schema erfolgt:

$$Cr''' + 4H_2O + 3\oplus \rightarrow CrO_4'' + 8H^{\cdot}.$$

Würde man sie sofort an die Anoden bringen und den Kathodenraum mit H_2SO_4 beschicken, so würde ein Teil davon wegen der Ionenwanderung der SO_4''-Ionen in den Anodenraum dringen und die Chromatlauge demnach bei jeder Regenerierung schwefelsäurereicher werden, während nach dem angegebenen Verfahren die Lauge an der Kathodenseite ebensoviel SO_4'' verliert, wie sie an der Anodenseite gewinnt, so daß ein vollständig kontinuierlicher

*) Fitzgerald[906]) hatte 1886 angegeben, daß sich Chromsäure anodisch mit Diaphragma an Blei-, Platin- und Kohleanoden regenerieren lasse.

**) Die Herstellung brauchbarer Diaphragmen (Le Blanc[999])) bildet einen wesentlichen Punkt dieses Verfahrens.

Kreislauf von Chrom und Schwefelsäure zwischen den Oxydationsgefäßen und den elektrolytischen Regenerationströgen stattfinden kann. Bei der Oxydation der schwefelsauren Chromisalzlösungen wird eine Stromdichte von 0,03Amp./qcm mit einer Spannung von 3,5 Volt bei 50° angewendet, die Stromausbeute kann zwischen 70 und 90 Proz. gehalten werden. Über den Einfluß von Konzentration, Stromdichte, Temperatur, Anodenmaterial, sowie besonders von sehr verschiedenartigen Zusätzen auf die Stromausbeute bei diesem Verfahren liegen umfangreiche Versuche von Schmiedt vor[1143b]). Regelsberger[992]) schätzte die Kosten der Regenerierung von 100 kg $Na_2Cr_2O_7$ auf dem angegebenen Wege auf etwa 20 Mk. (1899), während damals 100 kg $Na_2Cr_2O_7$ 54 Mk. kosteten.

Einige weitere technische Verbesserungen für die Durchführung der Chromsäureregeneration in saurer Lösung finden sich in den Patenten von Darmstädter[1007]) beschrieben. Dieser hat auch versucht, die Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure und deren Regeneration durch Elektrolyse in demselben Gefäß vorzunehmen, so daß die reduzierte Chromsäure in jedem Augenblick wieder erzeugt wird[1000]). Dies Verfahren soll aber nach Foerster[1060]) wegen der langsamen Oxydation der organischen Substanzen leicht zu Stromverlusten führen, weil die Chromsäure an die Kathode diffundiert und dort wieder reduziert wird.

Das Arbeiten mit Diaphragmen ist mit gewissen technischen Unzuträglichkeiten verbunden, die deren Beseitigung erwünscht erscheinen lassen. Dies schien zuerst aber nicht ohne weiteres möglich, weil anzunehmen war, daß durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff ein erheblicher Teil der anodisch gebildeten Chromsäure wieder reduziert würde, wodurch natürlich eine unzulässige Verschwendung elektrischer Energie bedingt wäre. Den ersten Schritt zur Beseitigung der Diaphragmen tat Le Blanc[1108e]), indem er Kathoden- und Anodenraum nur in ihrem oberen Teil durch eine nichtleitende Wand trennte, am Boden aber in Verbindung ließ und gleichzeitig durch besondere Führung der Lauge (Eintritt oben oder unten im Kathodenraum, Austritt oben im Anodenraum) dafür sorgte, daß die Kathodenflüssigkeit den erforderlichen Säuregrad behält und die kathodische Reduktion in erträglichen Grenzen bleibt, indem die oxydierte Lauge nicht wieder zur Kathode gelangen kann. Dies Ziel läßt sich nun auch nach dem Patent von Boehringer[1298]) ohne Diaphragma erreichen, wenn eine in der Mitte eines Troges horizontal gelagerte Anode benutzt wird, die die oxydierte Lauge hindurchtreten läßt und so von der Kathode fern hält. Die Anode besteht aus einer durchlochten Bleiunterlage, die von einer wenig leitenden porösen Schicht von Bleiperoxyd bedeckt ist, in deren Kanälen die Oxydation hauptsächlich verläuft; die spezifisch schwerere oxydierte Lauge sinkt durch die Anode hindurch und wird von der von der oberen Kathode nachfließenden Frischlauge ersetzt. Diese enthält 7,5 Proz. Cr als Sulfat und 30 bis 60 Proz. Schwefelsäure; man arbeitet bei 50° mit 0,03 Amp./qcm, wobei die Spannung 3,2 Volt, die Stromausbeute 80 Proz. betragen soll.

Auch ohne Anwendung besonderer mechanischer Einrichtungen kann die Verwendung der Diaphragmen nach einem Patent der Chemischen Fabrik Buckau[1126c]) dadurch umgangen werden, daß den Chromlaugen bei der elektrolytischen Oxydation Natriumacetat oder Natriumsulfat zugesetzt wird, wodurch die kathodische Reduktion sehr vermindert werden soll. Die hierfür von den Erfindern gegebene Erklärung ist wenig einleuchtend, und tat-

sächlich scheint sogar eine Wirkung der genannten Salze in der angedeuteten Richtung nur in sehr beschränktem Maße vorhanden zu sein, wie eine ausführliche Untersuchung von Askenasy und Révai[1258]) über die kathodische Reduktion von schwefelsauren Chromsäurelösungen gezeigt hat. Trotzdem ist aber auch nach Askenasy und Révai die elektrolytische Regeneration von Chromlaugen ohne Diaphragma technisch durchführbar, wenn die Bedingungen so gewählt werden, daß die durchweg sehr günstige Stromausbeute bei der Oxydation nur verhältnismäßig wenig durch die kathodische Reduktion beeinträchtigt wird, wenn man sich also mit einer mäßigen Gesamtstromausbeute zufrieden geben kann. Nach ihren Versuchen wird die geringste kathodische Reduktion erreicht, wenn man an der Anode den Gehalt der Lösung (mit etwa 120 g H_2SO_4/l) nicht höher als auf 100 g CrO_3/l steigen läßt und anfänglich niedrige, später sehr hohe Stromdichten (bis 6 Amp./qcm) an der Kathode verwendet. Praktisch erreicht man dies, indem man die Lauge durch hydraulisch und elektrisch hintereinander geschaltete Zellen fließen läßt, in denen die Oberfläche der Kathode immer kleiner wird. Die Temperatur ist für den Verlauf des Vorganges nicht von wesentlichem Einfluß; ebenso haben Zusätze von Kalium- oder Natriumsulfat keine erhebliche Wirkung; dagegen kann Magnesiumsulfat bisweilen die Stromausbeute erhöhen, in anderen Fällen aber auch vermindern.

Eine Einschränkung der kathodischen Reduktion soll augenscheinlich auch durch den Vorschlag von Goldberg[1384]) herbeigeführt werden, wonach den Laugen solche Metallsalze (z. B. Kupfersulfat) zugesetzt werden, deren positive Ionen sich kathodisch als Metall abscheiden.

Wenngleich auch die elektrolytische Regeneration in saurer Lösung in den meisten Fällen der Oxydation in alkalischer Lösung vorzuziehen ist, so können doch Fälle eintreten (z. B. wenn viele organische Substanzen vorhanden sind, die zu ihrer Zerstörung viel elektrische Energie erfordern), wo es zweckmäßiger ist, das Chromihydroxyd zuerst auszufällen und dann in alkalischer Lösung zu oxydieren.

Die technische Verwendung der Chromate ist bereits auf S. 47 kurz besprochen. Da Fabrikation und technische Verwendung der Chromate für die Gesundheit der Arbeiter wesentliche Gefahren bedingen können (s. S. 305), hat der deutsche Bundesrat Vorschriften über „Einrichtung und Betrieb von Anlagen zur Herstellung von Alkalichromaten" erlassen, die diese Schädigungen auf das geringste Maß beschränken sollen*).

Eigenschaften fester Chromate.

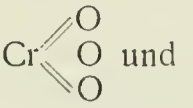
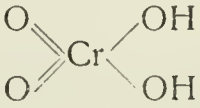
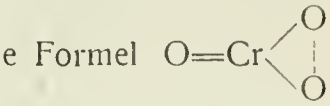
Die Farbe der Chromate läßt deutlich den Einfluß des intensiv gefärbten Chromtrioxyds erkennen. Sie wechselt — bei farblosen Basen — von reinem Gelb bis Tiefdunkelrot und ist im allgemeinen bei Polychromaten dunkler als bei Monochromaten. Soweit Messungen bekannt sind (Sabatier[907])), ist das Absorptionsspektrum fester Chromate mit dem der Lösungen (s. S. 303 ff.) identisch.

*) Die letzte Fassung vom 16. Mai 1907 (Reichs-Gesetzbl. S. 233, Veröff. d. Kais. Gesundheitsamts S. 737); vgl. auch das vom Kais. Gesundheitsamt herausgegebene „Merkblatt für Chromgerbereien", ferner Lewin[1108a]) und Fischer „Die industrielle Herstellung und Verwendung der Chromverbindungen, die dabei entstehenden Gesundheitsgefahren für die Arbeiter und die Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung" (Berlin 1911).

Die Atomrefraktion ($r_D = A \cdot \frac{n_D - 1}{d}$, berechnet aus festen Salzen) für CrO_4 ist 37,13*).

In der Kristallform zeigen die Chromate vielfach Isomorphie mit den Sulfaten und anderen analogen Salzen der Elemente der sechsten Gruppe, worauf bei den einzelnen Verbindungen aufmerksam gemacht werden wird.

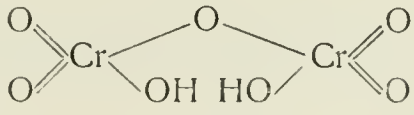
Die Löslichkeit der Chromate ist sehr wechselnd; von den Monochromaten sind „löslich" die der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums; alle andern sind „unlöslich"; dagegen sind sämtliche Polychromate mehr oder weniger leicht löslich.

Die Konstitution des Chromtrioxyds und der Monochromate wird dargestellt durch die Formeln  und  , die durch die Sechswertigkeit des Chroms und die Analogie mit der Schwefelsäure bedingt sind. Sie werden auch durchaus gestützt durch die reaktionskinetischen Untersuchungen von Luther und Rutter[1093]), die weiterhin (S. 317) besprochen werden. Im Gegensatz hierzu will Manchot[1091]) das Chrom in CrO_3 als vierwertig betrachten und dessen Konstitution durch die Formel  wiedergeben. Er kommt zu dieser Anschauung durch die Tatsache, daß bei der Oxydation von Eisen^{II}-, Titan^{III}- und Uran^{IV}-Salzen durch Chromsäure in Gegenwart von Jodwasserstoff eine „Peroxydation" stattfindet, indem so viel freies Jod auftritt, daß im ganzen 3 Sauerstoffäquivalente abgegeben werden; hieraus folgert er, „daß in der Chromsäure 3 Äquivalente Sauerstoff miteinander in direktem Zusammenhang stehen müssen." Dieser Schluß ist nichts weniger als zwingend; Luther und Rutter[1093]) halten ihn durch ihre Versuche für widerlegt.

Die Konstitution der Polychromate bringt man nach Werner am besten zum Ausdruck durch die Formeln

$$(CrO_3)_2OR_2 \qquad (CrO_3)_3OR_2 \qquad (CrO_3)_4OR_2,$$

in denen die einzelnen Chromatome durch Nebenvalenzen verbunden sein sollen. Nach anderer Auffassung entstehen sie aus der oben wiedergegebenen Formel der Chromsäure durch Kondensation mehrerer Molekeln unter Wasseraustritt, z. B.



Chromatlösungen.

Additive Eigenschaften. Über das Volumen der Chromationen sind trotz zahlreicher Dichtebestimmungen an Chromatlösungen Berechnungen nicht angestellt worden (vgl. [973a])).

Messungen und Berechnungen des Refraktionsäquivalents liegen von Heydweiller[1289]) vor.

Die innere Reibung (Zähigkeit) von Chromatlösungen ist von Slotte[862]) für verschiedene Alkalichromate und -bichromate gemessen und

*) Landolt, Beziehungen zwischen phys. Eigenschaften und Konstitution, S. 640.

verglichen worden; die Zahlenwerte werden bei den einzelnen Salzen angeführt werden.

Aus dem Äquivalentleitvermögen von Calciumchromat bei 18° ($\Lambda_\infty = 123$) haben Kohlrausch und Grüneisen[1054a]) die Wanderungsgeschwindigkeit von $^1/_2CrO_4''$ zu 72 berechnet. Sherrill[1105]) fand aus dem Leitvermögen von Ammoniumchromat den Wert 76,7. Für $HCrO_4'$ gibt Sherrill[1105]) die Wanderungsgeschwindigkeit bei 18° zu 40 an. Die absolute Beweglichkeit von Cr_2O_7'' fand Whetham[958a]) durch Beobachtung der Verschiebung der Grenze einer Bichromatlösung im elektrischen Strome zu 0,00047 cm/sec für 1 Volt, was einer elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit von 91 entsprechen würde; doch war dies eine der ersten Anwen-

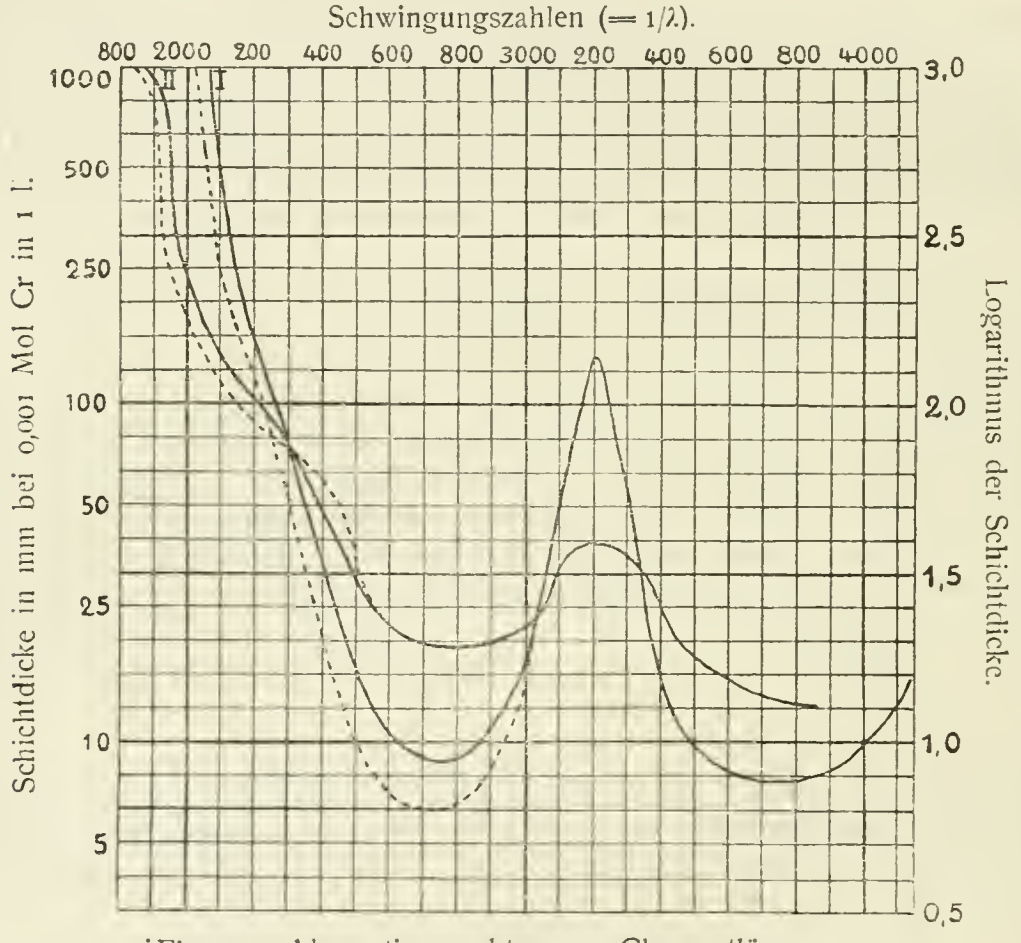


Fig. 12. Absorptionsspektra von Chromatlösungen.
I. —— K_2CrO_4 in Wasser II. —— $^1/_2 K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 in Wasser
I. - - - - „ „ „ +5NaOH II. „ „ „ „ „ +5oH_2SO_4

dungen der Methode, die erst später genauer ausgestaltet und von Fehlerquellen befreit wurde. Die genannten Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Chromsäureionen sind noch durch die Unsicherheit über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den verschiedenen Ionenarten beeinflußt.

Spektrum und Lichtabsorption in Chromatlösungen. Die Chromatlösungen zeigen kein charakteristisches Absorptionsspektrum. Während im langwelligen Teil (ultrarot, rot, gelb) alles Licht bis etwa zur grünen Thalliumlinie durchgelassen wird, beginnt von dort eine schnell ansteigende Absorption, die sich über den ganzen kurzwelligen Teil (blau, violett) er-

streckt[683, 715, 750, 765, 815, 840, 847, 881, 972, 1001]). Über Absorption im Ultraviolett finden sich kurze Angaben bei Massol und Faucon[1277]). Quantitative Messungen über die Lichtabsorption solcher Lösungen sind gleichfalls vielfach ausgeführt worden[817, 841, 848, 907, 934, 935, 947, 1143]). Diese älteren Untersuchungen, die sich vielfach mit der Prüfung des Beerschen Gesetzes befaßten (vgl. Rudorf[1054c])), sind durch neuere Bestimmungen überholt.

Hantzsch und Clark[1125])*) sowie Hantzsch[1174]) haben die Absorptionsspektra der Lösungen von CrO_3, K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ bei verschiedenen Schichtdicken photographisch aufgenommen und nach dem von Hartley sowie Baly und Desch vorgeschlagenen Verfahren**) dargestellt. Nebenstehende Fig. 12 gibt die Bestimmungen von Hantzsch[1174]) wieder. Hier bezeichnen die Abszissen die Schwingungszahlen ($= 1/\lambda$), die Ordinaten die Logarithmen der untersuchten Schichtdicken; die Kurven geben die Grenzen der eben noch merkbaren Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke der Lösung, also der Zahl der durchstrahlten Molekeln an, wobei im vorliegenden Falle die Absorption durchweg nach den größeren Schwingungszahlen hin (von etwa 2500 an im ultravioletten Gebiete) liegt. Die Darstellung zeigt, daß rein wässerige Lösungen von CrO_3 und $K_2Cr_2O_7$ optisch sehr ähnlich sind und von Kaliumchromatlösungen abweichen; diese Abweichung wird durch Zusatz von Alkali noch etwas vergrößert. Bei verschiedenen Konzentrationen findet man für hinreichend stark alkalische Monochromatlösungen von $^1/_{10}$ bis $^1/_{1000}$ Molarität stets dieselben Absorptionskurven entsprechend Beers Gesetz; bei rein wässerigen Monochromat-, bei Bichromat- sowie noch stärker sauren Chromatlösungen erhält man aber je nach der Konzentration etwas verschieden liegende Kurven, woraus folgt, daß das Beersche Gesetz in diesen Fällen nicht streng gilt, also bei der Verdünnung konstitutive Änderungen in der Lösung vor sich gehen müssen. Derselbe Schluß ist auch aus den folgenden quantitativen Messungen der Lichtabsorption zu ziehen (S. 304/5).

Extinktionskoeffizient ε und molarer Extinktionskoeffizient A_c sind durch die Gleichungen definiert

$$J' = J \cdot 10^{-\varepsilon d} \qquad A_c = \frac{\varepsilon}{c},$$

wobei J das eintretende, J' das aus der d cm dicken Schicht austretende Licht und c die Konzentration (Mol/Liter) der absorbierenden Lösung bedeutet. ε ist also der reziproke Wert der Schichtdicke (in cm), durch die das eintretende Licht auf $^1/_{10}$ geschwächt wird.

Von der Temperatur sind die Absorptionskoeffizienten ziemlich unabhängig.

Aus den Tabellen von Hantzsch geht hervor, daß A_c in alkalischen Chromatlösungen konstant ist, in rein wässerigen Lösungen aber mit der Konzentration abnimmt und sich so den Werten für die Bichromatlösungen nähert. (Pogany hat — allerdings in einem anderen Wellenlängengebiet — Zunahme von A_c mit abnehmender Konzentration gefunden.) Für Kaliumbichromat- und Chromsäurelösungen stimmen nach Hantzsch die molaren Extinktionskoeffizienten ziemlich überein und nehmen mit der Verdünnung ab; dies glaubt Hantzsch auf Bildung von Cr_3O_{10}'' zurückführen zu sollen.

*) Die Messungen von Hantzsch und Clark sind nach der späteren Mitteilung von Hantzsch zum Teil unrichtig.

**) Vgl. Kayser, Handbuch der Spektralanalyse III, S. 55.

Auch in mit Essigsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Kaliumbichromatlösungen wurden wesentlich kleinere Werte von A_c gefunden als in entsprechenden rein wässerigen Lösungen.

Extinktionskoeffizienten nach Grünbaum[1033]):

Lichtart (Spektrallinien)		K_2CrO_4		$K_2Cr_2O_7$*)			
		c = 0,1855		c = 0,03399		c = 0,003399	
		ε	A_c	ε	A_c	ε	A_c
Cd	λ = 480,0 μμ	2,37	12,8	—	—	0,733	216
Zn	491,7	0,828	4,46	—	—	0,403	136
N	500,3	0,329	1,77	—	—	0,313	92,1
Cd	508,6	0,124	0,668	2,12	62,4	0,197	58,0
Ag	520,9	0,0283	0,153	0 974	28,7	0,0891	26,2
Cd	536	0,0027	0,0146	0,246	7,24	0,021	6,2
Hg	546,1	—	—	0,117	3,44	—	—

Molare Extinktionskoeffizienten (A_c) nach Pogany[1208]):

Konzentration	K_2CrO_4					$K_2Cr_2O_7$*)			
	λ = 468 μμ	472,3	481	492	500.3	435,9	500,3	546,1	577—579,1
0,25	—	—	—	—	—	—	—	3,66	0,150
0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	0,148
0,10	39.37	27,67	13,18	4,65	1,89	—	100,8	3,58	0,146
0,05	—	—	—	—	—	—	91.7	3,45	0,141
0,02	—	30,34	14.01	5,20	2,40	548,4	91,9	3,35	—
0,01	—	32,64	14,55	5,88	2,85	511,6	93,9	3.17	—
0,005	—	—	—	—	—	475	92,6	2,96	—
0,002	50,95	43,1	24,6	12,8	—	470	86,5	2,51	—
0,001	62,5	52,9	32,1	—	—	466	82,6	—	—
0,0005	—	—	—	—	—	462	76,9	—	—
0,0002	—	—	—	—	—	—	72,5	—	—

Molare Extinktionskoeffizienten (A_c) nach Hantzsch[1174]):

Konzentration	K_2CrO_4		$\frac{1}{2}K_2Cr_2O_7$*)			CrO_3
	λ = 436 μμ		546	485	436	436
0,2	Die Lösungen dieser Spalte enthielten KOH	—	1,79	—	—	—
0,1		—	1,79	—	—	—
0,04		—	—	—	257	—
0,02	315	304	1,71	—	253	—
0,01	315	304	1,67	—	247	242
0,005	—	—	1,66	—	235	—
0,002	317	307	—	84	228	—
0,001	310	302	—	83	227	222
0 0005	312	288	—	—	224	—
0,0002	315	258	—	—	222	—
0,0001	—	259	—	—	222	—

*) Um die Lichtabsorption von Kaliumchromat- und -bichromatlösungen richtig vergleichen zu können, muß die Konzentration an $K_2Cr_2O_7$ natürlich nur halb so groß sein wie an K_2CrO_4. Hantzsch berechnete deswegen die Konzentration für $\frac{1}{2}K_2Cr_2O_7$. Dies ist beim Vergleich mit den Zahlen von Grünbaum und Pogany zu beachten.

Molare Extinktionskoeffizienten (A_c) säurehaltiger Kaliumbichromatlösungen nach Hantzsch[1174]):

$\lambda = 436\ \mu\mu$.

Lösungsmittel:	Essigsäure		Schwefelsäure			Wasser
	10 Proz.	5 Proz.	1/5-norm.	1/1-norm	66 Proz.	
$[1/2\ K_2Cr_2O_7]/l$						
0,02	240	—	—	—	—	253
0,004	—	—	—	202	164	232
0,001	—	226	216	—	—	227

Molare Extinktionskoeffizienten (A_c)*) verschiedener 0,5 molarer Chromatlösungen nach Hantzsch[1297]):

	$\lambda = 502$	$\lambda = 500$			
Alkalizusatz:	Spur	Spur	1 n.	2 n.	3 n.
Rb_2CrO_4	—	—	1,519	—	—
K_2CrO_4	—	1,975	1,773	1,666	1,506
Na_2CrO_4	1,531	—	2,012	1,912	1,856
Li_2CrO_4	1,670	—	2,168	—	—
Mg_2CrO_4	[1,775]	—	[2,356]	—	—

Die Folgerungen, die sich aus diesen optischen Messungen auf die Konstitution der Chromatlösungen ziehen lassen, sind im folgenden Abschnitt (S. 311) besprochen.

Mit der Lichtabsorption steht offenbar auch im Zusammenhang die Lichtempfindlichkeit der Chromate**). Eine Chromtrioxydlösung zersetzt sich nach Moissan[220]) im Licht unter Sauerstoffentwicklung. Besonders auffällig und von erheblicher technischer Bedeutung ist diese Lichtempfindlichkeit bei Gemengen von Gelatine oder Leim mit Chromaten; in diesen wird an den belichteten Stellen die Chromsäure reduziert und die organische Substanz unlöslich (Gerbung, wahrscheinlich infolge Verbindung mit Chromoxyd). Hierbei zeigen sich die Bichromate viel lichtempfindlicher als die Chromate (Eder[850])). Sowohl rein photographische Verfahren wie auch zahlreiche photographische Reproduktionsverfahren machen von dieser Eigenschaft der Chromgelatine Gebrauch. Auch Ersatzmittel für Holz, Leder, Zelluloid scheinen aus chromiertem und belichtetem Leim herstellbar zu sein.

Die physiologischen Wirkungen der Chromationen bestehen hauptsächlich in örtlichen Reizwirkungen auf die Schleimhäute, die bei Chromatarbeitern bis zur Durchlöcherung der Nasenscheidewand führen können. Die zum Schutze der Arbeiter getroffenen behördlichen Maßnahmen sind oben (S. 300) erwähnt. Auch tödliche Vergiftungen nach Genuß von Chromatlösungen sind beobachtet worden.

*) Im Original sind die Werte infolge eines Versehens hundertmal zu groß angegeben (Privatmitteilung).

**) Über die Änderung des Potentials einer Chromatlösung bei Belichtung siehe S. 315.

Die Konstitution der Lösungen von Chromsäure und Chromaten.

Die Frage, welche Molekel- und Ionenarten in den wässerigen Lösungen der Chromsäure und in denjenigen ihrer verschiedenen Salzreihen die wesentliche Rolle spielen und wie ihr Mengenverhältnis von Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösungen abhängt, ist oft und sehr gründlich experimentell und theoretisch untersucht worden; dadurch ist eine weitgehende Klärung der Ansichten erzielt worden, wenn auch die zahlenmäßigen Ergebnisse noch nicht zur Übereinstimmung gebracht sind. Vorausgeschickt sei, daß der Übergang der verschiedenen Molekel- und Ionenarten ineinander anscheinend äußerst rasch erfolgt, im Gegensatz z. B. zu den verschiedenen Phosphorsäuren, so daß also der Zustand einer Chromsäure- oder Chromatlösung durch ihre analytische Zusammensetzung und die Temperatur eindeutig bestimmt ist. Wiederholt ist festgestellt worden, daß verschiedene Herstellungsart einer solchen Lösung keinen Einfluß auf ihre physikalischen oder chemischen Eigenschaften erkennen ließ. So wurde von Walden[916]) die Leitfähigkeit einer Kaliumbichromatlösung gleich gefunden, ob sie durch Auflösen des festen Salzes oder durch entsprechende Absättigung von Chromsäure hergestellt war; Costa[1092]) fand keine Veränderung des Leitvermögens einer Chromsäurelösung, wenn diese von 0° auf 100° erhitzt und sodann wieder abgekühlt wurde; Sherrill[1105]) konnte feststellen, daß bei der Auflösung oder Ausscheidung von Kaliumbichromat innerhalb einer Stunde, Beck und Stegmüller[1175]), daß beim Schütteln von Bleichromat mit verdünnter Salzsäure innerhalb einer Minute Gleichgewicht erreicht wurde, was die Möglichkeit langsam verlaufender Reaktionen in der Lösung ausschließt. Daher sind auch die Fällungsreaktionen der Chromate in weitem Umfange von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig, weil dasjenige Anion, dessen Salz sein Löslichkeitsprodukt überschritten hat und ausfällt, sofort durch Gleichgewichtsverschiebung aus den andern Ionen und Molekeln nachgebildet wird. So ist man zur Ermittelung der Lösungsbestandteile auf physikalisch-chemische Verfahren angewiesen.

Daß in den wässerigen Lösungen der Chromsäure das in festem Zustande wohlbekannte Anhydrid CrO_3 in merklichen Mengen vorkomme, ist sehr unwahrscheinlich; dafür spricht nicht einmal die Farbe des festen Anhydrids, das nach Hantzsch[1174]) wesentlich dunkler rot ist als festes $K_2Cr_2O_7$ und als Chromsäurelösung und daher von ihm als stark polymer angenommen wird. Das Gleichgewicht $xCrO_3 + H_2O \rightleftarrows (CrO_3)_x \cdot H_2O$ wird also in allen einigermaßen verdünnten Lösungen fast völlig nach der Hydratseite verschoben sein*).

Die nächstliegende Annahme ist nun die des einfachen Hydrats H_2CrO_4, das in normaler Weise ionisiert ist. Aber durch die schon frühzeitig beobachtete Ähnlichkeit der Farbe von Chromsäurelösung und Bichromatlösung wurde auch die Existenz der Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ und ihrer Ionen nahegerückt. Läßt man die aus Salzen bekannten stärker polymeren Chromsäuren $H_2Cr_3O_{10}$ und $H_2Cr_4O_{13}$, die wohl nur in sehr konzentrierten Lösungen merklich auftreten können, beiseite, so handelt es sich um die beiden Paare von elektrolytischen Dissoziationen:

*) Abegg und Cox[1042]) hatten bei der Betrachtung der Gleichgewichte in Bichromatlösungen CrO_3 als wesentlichen Bestandteil angenommen, was aber von den späteren Autoren als unrichtig nachgewiesen wurde.

$H_2CrO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCrO_4'$ $\quad$ $H_2Cr_2O_7 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCr_2O_7'$
$HCrO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + CrO_4''$ $\quad$ $HCr_2O_7' \rightleftarrows H^{\cdot} + Cr_2O_7''$

und um die Kondensation der einfachen zur dimeren Säure, die sich, weil die undissoziierten Säuremolekeln nur einen kleinen Bruchteil ausmachen, im wesentlichen zwischen den Ionen abspielen wird:

$$2\,HCrO_4' \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O.$$

Die Dissoziation des ersten $H^{\cdot}$ sowohl aus der Monochromsäure wie aus der Dichromsäure ist jedenfalls sehr weitgehend und unterliegt, wie bei allen starken Elektrolyten, nicht genau dem Massenwirkungsgesetz. Zu ermitteln bleiben also die Konstanten der übrigen drei Gleichgewichte.

Seltsamerweise hat man lange Zeit die Entscheidung dahin gesucht, ob die Lösung der Chromsäure (und der Bichromate) die einfache oder die dimere Säure enthalte, während sich alle Beobachtungen zwanglos erklären, wenn man ein mit der Konzentration verschiebliches Gleichgewicht zwischen beiden annimmt.

Das äquivalente Leitvermögen von Chromsäure fand Walden[916]) zwischen den Verdünnungen 32 und 1024 l/Mol nur sehr wenig veränderlich (vgl. S. 326) und zwar so, als ob es sich um eine starke einbasische Säure handele, die schon bei 32 l/Mol nahezu völlig ionisiert sei. Ostwald[915]) schloß daraus — in Verknüpfung mit anderen Eigenschaften —, daß diese Lösungen nur die Ionen der Dichromsäure, $2H^{\cdot}$ und Cr_2O_7'', enthalten. Es leuchtet aber ein, daß die Beobachtungen sich auch erklären ließen, wenn nur Monochromsäure H_2CrO_4 von solcher Eigenschaft vorhanden ist, daß sie in der ersten Stufe stark, in der zweiten nur sehr schwach ionisiert ist. Noch besser wird aber der Gang des Leitvermögens wiedergegeben, wenn man beide Säuren im Gleichgewicht annimmt; denn von 16 Litern (auf 1 Cr) bis 128 Liter nimmt das Leitvermögen noch merklich zu, bei weiterer Verdünnung wieder langsam ab; die Erhöhung ist der fortschreitenden Ionisation, die Abnahme dem Zerfall von Cr_2O_7'' in das (auch auf äquivalente Mengen gerechnet) schlechter leitende $HCrO_4'$ zuzuschreiben.

Auch das Leitvermögen von $K_2Cr_2O_7$ zeigt nach Walden[916]) und Whetham[999a]) einen abnormen Gang (vgl. S. 359); sein Anstieg mit der Verdünnung ist bis zu etwa 0,001 molarer Konzentration ungewöhnlich klein, bei weiterer Verdünnung ungewöhnlich groß; das erste erklärt sich wieder durch die Hydrolyse von Cr_2O_7'' zu dem langsamer wandernden $HCrO_4'$, der weitere Anstieg durch die nunmehr überwiegende Dissoziation

$$HCrO_4' \rightarrow H^{\cdot} + CrO_4''$$

(wie auch $HCr_2O_7' \rightarrow H^{\cdot} + Cr_2O_7''$).

Wird die Leitfähigkeit der Chromsäure während ihrer Titration mit Alkali verfolgt, so tritt nach Miolati[1003]) ein Minimum ein, wenn $Na = Cr$; an dem gleichen Punkte zeigen die Kurven der elektrometrisch gemessenen Wasserstoffionenkonzentration[1303]), des Gefrierpunktes[1300]), des Brechungsvermögens[1300, 1401]) und des Lösungsvolumens[1401]) Knickpunkte; doch auch diese Beobachtungen sprechen nicht, wie mehrfach angenommen wurde, dafür, daß ausschließlich $H_2Cr_2O_7$ in der sauren Lösung vorhanden ist, das durch $2Na^{\cdot}$ zu $Na_2Cr_2O_7$ abgesättigt wird, sondern sie erklären sich ebensogut bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Monochromsäure, falls diese überwiegend als einbasische Säure reagiert.

In gleichem Sinne sind die Ergebnisse der osmotischen Molekelzählmethoden zu deuten. Gefrierpunktsmessungen an Chromsäurelösungen

(vgl. S. 324/5) von Ostwald[915]) und später von Jones und Bassett[1055]) sowie Siedepunktsbestimmungen von Costa[1092]) hatten zu dem Schlusse geführt, daß nur eine in 3 Ionen zerfallende Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ vorliege. Sherrill[1105]) zeigte aber durch genauere Gefrierpunktsmessungen, daß bereits in Lösungen mit weniger als 0,04 Mol $H_2Cr_2O_7$ in 1 l der Faktor $i > 3$ wird und bei weiterer Verdünnung bis zu 3,33 ansteigt (ähnlich auch in $K_2Cr_2O_7$-Lösungen), was für den Zerfall $Cr_2O_7'' + H_2O \rightarrow 2HCrO_4'$ spricht. Die Gleichgewichtskonstante berechnet Sherrill aus diesen Gefrierpunktsmessungen — wegen der zur Berechnung erforderlichen Annahmen und Vernachlässigungen nur der Größenordnung nach — zu

$$[HCrO_4']^2/[Cr_2O_7''] = 0{,}016 \text{ bis } 0{,}04.$$

Die osmotischen Methoden geben nur die Summe sämtlicher Molekeln und Ionen in der Lösung an, die Werte des Leitvermögens entsprechen der Summe der Produkte der einzelnen Ionenkonzentrationen mit ihren Wanderungsgeschwindigkeiten, beide Verfahren können demnach nicht zu eindeutigen zahlenmäßigen Feststellungen über die fraglichen Gleichgewichte zwischen mindestens 6 Lösungsbestandteilen führen. Um tiefer in deren Kenntnis einzudringen, ist die Bestimmung der Konzentration einzelner Bestandteile erforderlich. Zu diesem Zwecke haben verschiedene Autoren insbesondere die H·-Konzentration gemessen. Sand und Kaestle[1108c]) benutzten hierzu die Geschwindigkeit der Jodausscheidung aus Jodid-Jodat-Gemischen, für deren Verlauf in Abhängigkeit von [H·] sie eine Formel abgeleitet hatten. Das Verfahren ist hier nicht sehr geeignet, einmal weil der zu messende Bestandteil während der Reaktion selbst verbraucht wird, sodann weil eine noch nicht näher ermittelte Nebenreaktion Störungen verursacht; die Ergebnisse können daher keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Zuverlässiger sind Spitalskys[1108b]) Messungen der Geschwindigkeit der Zersetzung von Diazoessigester, die durch H· katalysiert wird und dessen Konzentration proportional verläuft. Er fand auf diesem Wege in sehr verdünnten Chromsäurelösungen [H·] stets gleich der gesamten Cr-Konzentration; durch Zusatz von sehr verdünnter Kaliumbichromatlösung wurde [H·] nicht beeinflußt, während zugefügte Kaliummonochromatlösung die Wasserstoffionen in stöchiometrischem Verhältnis wegnimmt. Der Schluß Spitalskys, daß diese sehr verdünnten Lösungen nur völlig dissoziierte Bichromsäure enthalten, ist keineswegs zwingend, da sich eine weitgehend erststufig, aber nur sehr wenig in der zweiten Stufe ionisierte Monochromsäure genau so verhalten muß. Ebenso ausgeführte Messungen von [H·] in etwas stärkeren $K_2Cr_2O_7$-Lösungen, auch bei Zusatz von K_2CrO_4, ergaben, daß bei der Hydrolyse von Cr_2O_7'' nicht lediglich CrO_4'' (nach $Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H\cdot$), sondern daneben auch $HCrO_4'$ entsteht. Die von Spitalsky nach seinen Messungen als wahrscheinlich berechneten Werte der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten sind aber, wie die späteren Bearbeiter aufdeckten, unter sich widerspruchsvoll und können daher nicht zutreffen.

Statt [H·] versuchte Lundberg[1108]) [OH'] an der Geschwindigkeit der Esterverseifung zu messen, und zwar in wässerigen Lösungen von K_2CrO_4, die ja infolge hydrolytischer Spaltung merklich alkalisch reagieren. Da aber die Berechnung der kinetischen Versuche je nach der angenommenen Hydrolysengleichung verschieden ausfällt, konnten auch diese Messungen nicht zum Ziele führen. Erfolgreicher war die Bestimmung des Hydrolysengrades von Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$, die Sherrill[1105]) auf zwei Wegen,

durch Messung des Leitvermögens und durch Bestimmung des freien Ammoniaks mittels Verteilung zwischen Wasser und Chloroform, durchgeführt hat. Zur rechnerischen Verwertung waren auch hier gewisse Annahmen über die Ionisationsgrade der Salze erforderlich, die aber gut begründet erscheinen. Sie ergeben für die zweite Dissoziationskonstante der Monochromsäure den Mittelwert

$$[H\cdot]\cdot[CrO_4'']/[HCrO_4'] = 6 \times 10^{-7} \text{ bei } 18^0, \quad 7{,}4 \times 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

Es bestätigt sich also, daß das zweite Wasserstoffatom der Monochromsäure nur noch sehr schwache Ionisierungstendenz hat, etwa so wie das erste der Kohlensäure.

Zur weiteren Klärung führten schließlich Untersuchungen über die heterogenen Gleichgewichte, die sich zwischen schwerlöslichen Chromaten oder Bichromaten und Wasser oder Säure (auch bei Gegenwart gleichioniger Elektrolyte) einstellen. Auf diesem Wege können die Reaktionen

$$2\,CrO_4'' + 2\,H\cdot \rightleftarrows 2\,HCrO_4' \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O$$

gewissermaßen unmittelbar unter verschiedenen Bedingungen verfolgt werden. Hierher gehören die Versuche von Abegg und Cox[1012]) über den hydrolytischen Zerfall von Mercurichromat in basisches Salz und freie Chromsäure, die aber von den Verfassern unrichtig gedeutet und von anderer Seite rechnerisch nicht mehr verwertet worden sind (was durch die verhältnismäßig hohe Konzentration der Säure in den Gleichgewichtslösungen erschwert ist). Sherrill[1105]) prüfte die Hydrolyse von $Ag_2Cr_2O_7$ zu Ag_2CrO_4 und deren Beeinflussung durch Zusatz verdünnter Salpetersäure (auch bei Gegenwart von $AgNO_3$), anderseits die Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Essigsäure; die Verwertung der Ergebnisse machte verwickelte Näherungsrechnungen erforderlich, sie führte für die maßgebenden Konstanten zu den Werten (für 25°):

$$[H\cdot]\cdot[CrO_4'']/[HCrO_4'] = 8{,}4 \times 10^{-7} \qquad [HCrO_4']^2/[Cr_2O_7''] = 0{,}013,$$

was mit den durch Gefrierpunkte und Hydrolyse ermittelten Zahlen desselben Autors recht gut übereinstimmt. Beck und Stegmüller[1175]) gingen in ähnlicher Weise vor durch Messung der Löslichkeit von $PbCrO_4$ in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure; für die Auswertung der Ergebnisse wurden alle in Betracht kommenden Reaktionen berücksichtigt und versucht, die Konstanten so zu wählen, daß sie nicht nur die eigenen Versuche, sondern auch die der früheren Forscher wiedergaben. Insbesondere wurde mit Recht angenommen, daß auch das Ion HCr_2O_7' nicht ganz vernachlässigt werden darf, da Dichromsäure jedenfalls schwächer als Schwefelsäure ist, deren zweite Dissoziationskonstante in der Regel zu etwa 10^{-2} angenommen wird. Indem sie hiernach die Zerfallskonstante des Hydrobichromations $[H\cdot]\cdot[Cr_2O_7'']/[HCr_2O_7']$ zu 10^{-3} schätzten, gelangten Beck und Stegmüller für die Dissoziationskonstante des Hydrochromations zu dem Werte

$$[H\cdot]\cdot[CrO_4'']/[HCrO_4'] = 3{,}7 \times 10^{-7} \text{ bei } 18^0,$$

in recht guter Übereinstimmung mit Sherrill (6×10^{-7}), und für die Kondensation zur dimeren Säure zu der Konstante

$$[HCrO_4')^2/[Cr_2O_7''] = 2{,}5,$$

während Sherrill hierfür nur 0,013 bis 0,04 berechnet hatte. Nach Sherrill berechnet sich also die Konzentration von $HCrO_4'$ in Bichromatlösungen viel kleiner als nach Beck und Stegmüller; Sherrill kommt zu dem Schluß, daß eine 0,1 molare $K_2Cr_2O_7$-Lösung zu 85 Proz. aus Bichromat, zu 15 Proz. aus Hydrochromat besteht und in einer 0,01 molaren Lösung die beiden in ungefähr gleichen Mengen vorhanden sind, während nach Beck und Steg-

müller selbst in den konzentriertesten Lösungen des Salzes das Hydrochromat überwiegen würde. Der Unterschied wird aber immer geringer, je saurer die Lösung ist, also namentlich in Chromsäurelösung, weil mit steigendem $[H^{\cdot}]$ neben Cr_2O_7'' in steigendem Maße HCr_2O_7' zu berücksichtigen ist. Denn die obige Schätzung der zweiten Dissoziationskonstante der Dichromsäure zu 10^{-3} bedingt, daß $[HCr_2O_7']/[Cr_2O_7''] = 1000\,[H^{\cdot}]$, so daß z. B. in einer Lösung, die an $H^{\cdot}$ 0,1 normal ist, die Menge von HCr_2O_7' diejenige von Cr_2O_7'' um das Hundertfache übertreffen würde.

Über das Zahlenverhältnis zwischen Hydrochromat- und Bichromation in den Lösungen der Chromsäure und ihrer Salze haben also die bisherigen Untersuchungen noch keine gesicherten Ergebnisse geliefert. Dies erklärt sich durch die für die Ermittelung der unbekannten Werte immer noch nicht ausreichenden Messungsmöglichkeiten und durch die Notwendigkeit, für die Berechnung stets eine Reihe nur in kleinen Mengen vorkommender Bestandteile zu vernachlässigen und über den Dissoziationsgrad der einzelnen Elektrolyte mehr oder weniger willkürliche Annahmen zu machen; geringe Veränderungen dieser Annahmen führen, wie Sherrill gezeigt hat, mitunter zu recht starken Abweichungen der sich ergebenden Konstanten.

Qualitativ aber läßt sich nunmehr von der Konstitution der fraglichen Lösungen folgendes Bild entwerfen:

Beim Auflösen von Chromsäure-Anhydrid in Wasser findet weitgehende Hydratation statt. In den konzentriertesten Lösungen mögen Tetrachromsäure und Trichromsäure vorkommen, in den verdünnteren Lösungen haben wir es im wesentlichen nur mit $H_2Cr_2O_7$ und H_2CrO_4 zu tun, deren Gleichgewicht sich mit zunehmender Verdünnung naturgemäß zugunsten der Monochromsäure verschiebt. Beide Säuren sind in erster Stufe stark dissoziiert; wenn auch Monochromsäure schwächeren Säurecharakter hat als Dichromsäure, so wird dies doch dadurch etwas ausgeglichen, daß ihr Anion teilweise durch Polymerisation weggefangen wird. Das erste Anion der Dichromsäure HCr_2O_7' dissoziert in mäßigem Grade weiter zu Cr_2O_7'', das Hydrochromation $HCrO_4'$ nur in äußerst geringem Maße weiter zu CrO_4'', so daß erst in äußerst verdünnten Chromsäurelösungen CrO_4'' in merklichen Mengen vorhanden sein kann (z. B. in einer 0,0001 molaren H_2CrO_4-Lösung nur etwa $^1/_2$ Proz. des Chroms als CrO_4'', das übrige im wesentlichen als $HCrO_4'$).

In den Lösungen der Bichromate zerfällt Cr_2O_7'' in einem zahlenmäßig noch nicht feststehenden Grade mit Wasser zu $HCrO_4'$; auch hier ist dessen weiterer Zerfall zu $H^{\cdot} + CrO_4''$ äußerst gering, immerhin bewirkt er eine merkliche Acidität der Lösung, was wiederum den Zusammentritt kleiner Mengen von $H^{\cdot} + Cr_2O_7''$ zu HCr_2O_7' zur Folge hat.

In den Lösungen der Monochromate ruft das CrO_4''-Ion wegen seiner starken Tendenz zur Bildung von $HCrO_4'$ nach der Gleichung

$$CrO_4'' + H_2O \rightarrow HCrO_4' + OH'$$

alkalische Reaktion hervor. Die Hydrolyse geht aber noch weiter, als es sonst der Fall wäre, weil die entstehenden Hydrochromationen in gewissem Grade zu Bichromat zusammentreten und so eine Verschiebung des Hydrolysengleichgewichts nach rechts erzeugen. Eine noch stärkere Verschiebung tritt bei Ammoniumchromat ein, weil hier auch die entstehenden OH'-Ionen durch $NH_4^{\cdot}$ unter Bildung des nur schwach dissoziierten NH_4OH weggefangen werden; daher ist bei 25° $(NH_4)_2CrO_4$ in 0,05 molarer Lösung zu 2,7 Proz.

hydrolysiert. Durch Zusatz von Alkali wird die Hydrolyse der Alkalichromate zurückgedrängt, so daß sie dann nur noch CrO_4'' enthalten.

Die Konstitution von Gemischen der genannten Lösungen und besonders auch die Vorgänge bei allmählicher Neutralisation von Chromsäure lassen sich nach dem Gesagten leicht ableiten.

Mit der Temperatur scheinen sich die Gleichgewichte in den Lösungen nur unbedeutend zu verändern.

Mit diesem Gesamtbild steht auch die Farbe, d. h. die oben (S. 303 ff.) geschilderten Absorptionsspektra und Extinktionskoeffizienten der Chromat- und Chromsäurelösungen ziemlich gut im Einklang. Man muß dabei berücksichtigen, daß diese optischen Messungen einstweilen noch nicht quantitative Schlüsse auf die Mengen der einzelnen lichtabsorbierenden Bestandteile erlauben. Zu der Annahme von Hantzsch[1174]), daß einerseits alle den Komplex CrO_4 enthaltenden Molekel- und Ionenarten: H_2CrO_4, $HCrO_4'$, CrO_4'', K_2CrO_4, $KHCrO_4$ usw., anderseits alle Cr_2O_7-haltigen: $H_2Cr_2O_7$, HCr_2O_7', Cr_2O_7'', $K_2Cr_2O_7$ usw., sich optisch gleich verhalten, stimmt seine Beobachtung, wonach lediglich bei den mit Alkali versetzten Monochromatlösungen ein einheitliches und von der Konzentration unabhängiges Absorptionsspektrum vorliegt, da ja nach der obigen Darstellung in solchen Lösungen nur mit dem Ion CrO_4'' und dessen undissoziierten Salzmolekeln zu rechnen ist. Dagegen verschiebt sich bei den Lösungen der Bichromate und der Chromsäure das Spektrum mit der Konzentration, ein Zeichen, daß hier durch die Verdünnung Veränderungen in der Lösung vor sich gehen. Welcher Art diese Veränderungen sind, läßt sich aus den optischen Messungen allein nicht folgern; der aus den physikochemischen gezogene Schluß, daß dabei im wesentlichen die Reaktion $Cr_2O_7'' + H_2O \rightarrow 2\,HCrO_4'$ fortschreitet, würde nach Hantzsch allerdings verlangen, daß sich die Absorption derjenigen der Monochromate nähert, während in einem gewissen Spektralgebiet das Gegenteil der Fall ist. Will man also nicht zugeben, daß dem $HCrO_4'$-Komplex doch eine eigene, von CrO_4'' verschiedene Absorption zukommt, und kann man anderseits der Hypothese von Hantzsch, daß aus Cr_2O_7'' auch ohne Säurezusatz bei zunehmender Verdünnung sich Cr_3O_{10}'' bilden soll, nicht folgen, so bleibt noch ein Widerspruch zu lösen.

Dagegen steht die Ähnlichkeit der Absorptionsspektra von Bichromatlösung und Chromsäurelösung auch mit den physikalisch-chemischen Ergebnissen im Einklang, denn in beiden Lösungen herrscht im wesentlichen nur dasselbe Gleichgewicht $Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2\,HCrO_4'$. Ebenso erklärt sich die Beobachtung, daß rein wässerige Lösungen von K_2CrO_4 (im Gegensatz zu den mit Alkali versetzten) sich in ihrer Absorption mit steigender Verdünnung den Bichromatlösungen nähern, weil durch Hydrolyse CrO_4'' in $HCrO_4'$ und weiter in Cr_2O_7'' übergeführt wird.

Gleichgewichte zwischen Chromaten und anderen Säuren.

Die Frage nach der Stärke der Chromsäure hat man auch zu lösen versucht durch Bestimmung der Verteilung einer Basis zwischen Chromsäure und einer fremden Säure, meist in der Form, daß man durch letztere die Chromsäure aus Chromaten „verdrängte". Settegast[848]) hat die Einwirkung von Schwefel-, Ameisen-, Essig-, Butter- und Weinsäure auf Chromat mit dem Spektralphotometer untersucht, Sabatier[908]) hat die Farbe derartiger Lösungs-

gemische mit einer empirischen Skala aus Chromat und Bichromat verglichen, und Berthelot[882, 893]) bestimmte die Wärmetönungen bei Zersetzung von Kaliumchromat mit HCl, H_2SO_4, CO_2, H_3PO_4, H_3BO_3 usw. Die Autoren schlossen aus ihren Messungen, daß alle Säuren bis zur Stärke der Essigsäure herab Monochromat vollständig in Bichromat überführen, daß selbst CO_2 dies noch zum Teil bewirkt, daß aber Borsäure kaum mehr einwirkt. Nach unserer heutigen Kenntnis der Konstitution der Chromatlösungen stimmen diese Ergebnisse durchaus zu der anderweitig festgestellten Tatsache, daß die zweite Dissoziationskonstante der Monochromsäure etwa 4×10^{-7} beträgt, also etwa ebenso groß ist wie die erste der Kohlensäure, kleiner als die der Essigsäure und aller Mineralsäuren, aber größer als die der Borsäure. Von den meisten Säuren, selbst von Kohlensäure zum Teil, wird also CrO_4'' in $HCrO_4'$ übergeführt. Daher müssen für genaue Versuche Monochromatlösungen vor dem Einflusse der atmosphärischen Kohlensäure geschützt werden.

Reaktionen der Chromationen; Oxydationspotential.

Die oben besprochenen Untersuchungen haben den Beweis erbracht, daß in den Chromsäure- und Chromatlösungen verschiedene Chromationen vorhanden sind, von denen CrO_4'', $HCrO_4'$ und Cr_2O_7'' jedenfalls den wichtigsten Platz einnehmen. Es fehlen für diese Anionen jedoch alle unterscheidenden Reaktionen, wie solche etwa bei den verschiedenen Phosphationen vorhanden sind, offenbar, weil die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Ionenarten sich augenblicklich einstellen. Bei den Fällungsreaktionen kommt dazu, daß alle Polychromate eine verhältnismäßig große Löslichkeit besitzen. Für ausgesprochen stark saure Lösungen kennt man keine einzige Fällungsreaktion der Chromsäure, oder mit anderen Worten, alle Chromate können durch Säuren in Lösung gebracht werden. Aus weniger sauren und neutralen verdünnten Chromatlösungen erhält man durch $Pb^{··}$ gelbes $PbCrO_4$, durch $Ba^{··}$ gelbes $BaCrO_4$, durch $Ag^{·}$ dunkelrotes Ag_2CrO_4, und ähnliche Niederschläge auch durch $Hg^{·}$, $Hg^{··}$ und $Bi^{···}$. Da in allen schwachsauren Chromatlösungen nur sehr wenig CrO_4''-Ionen vorhanden sind, so muß die mehr oder weniger quantitative Ausfällung des Chroms als neutrales Chromat durch $Ba^{··}$, $Pb^{··}$, $Ag^{·}$ so erklärt werden, daß bei Zusatz des fällenden Ions in dem Maße, wie CrO_4'' aus der Lösung ausfällt, sehr schnell neue Mengen dieser Ionengattung aus Cr_2O_7'' oder $HCrO_4'$ entstehen. Ein empfindliches Reagens auf Chromation ist nach van Eck[1359]) eine wein- oder essigsaure Lösung von α-Naphtylamin, die durch Spuren CrO_4'' tief blau gefärbt wird.

Viel charakteristischer als die Fällungsreaktionen ist das Verhalten der Chromationen gegen Hydroperoxyd, das ausführlich im Abschnitt „Perchromate" (S. 417 ff.) besprochen wird.

Alle anderen chemischen Reaktionen der Chromatlösungen sind als Oxydationsreaktionen zu betrachten. In ihrer Gleichartigkeit sind sie als wichtigstes Charakteristikum der Chromate aufzufassen. Von einer Aufzählung der zahlreichen qualitativen Beobachtungen über die Oxydationswirkungen der Chromatlösungen kann hier abgesehen werden. Das Maß für die oxydierende Kraft der Chromsäure und ihrer Salze in Lösung ist das Oxydationspotential, d. h. die positive elektrische Spannung, die eine in die Lösung getauchte unangreifbare Elektrode annimmt (und die nach der Auf-

fassung von Nernst dem Druck des Sauerstoffs entspricht, mit dem sich die Elektrode belädt).

Die ersten Versuche zur Feststellung dieses Wertes machte Bancroft[951]); er maß die elektromotorische Kraft zahlreicher Ketten, in denen an Platinelektroden einerseits Kaliumbichromat- oder Chromsäurelösung, anderseits — durch eine indifferente Lösung getrennt — verschiedene Reduktionsmittel stromerzeugend wirkten (wobei der Strom in der Kette natürlich immer vom Reduktionsmittel zum Oxydationsmittel fließt). Bei diesen Versuchen, den ersten über Oxydationspotentiale überhaupt, war noch nicht beachtet worden, daß ein solches Potential nur dann definiert ist, wenn sowohl die höhere wie die niedere Oxydationsstufe in bestimmten Konzentrationen vorhanden sind; hier wurde (und zwar beim Oxydationsmittel ebenso wie beim Reduktionsmittel) nur je eine Oxydationsstufe angewandt und die Bildung der anderen, soweit sie nicht als Verunreinigung in kleinen Mengen vorhanden war, der eintretenden elektrochemischen Reaktion überlassen. Danach können die beobachteten elektromotorischen Kräfte nur ein ganz ungefähres Bild von den Oxydationstendenzen der Chromsäure und des Bichromats geben. Mit Lösungen von 0,2 Mol/l fand Bancroft bei 16° bis 18° folgende Werte in Volt:

	$K_2Cr_2O_7$	$H_2Cr_2O_7$		$K_2Cr_2O_7$	$H_2Cr_2O_7$
$SnCl_2$ + KOH . .	1,37	1,70	$SnCl_2$ + HCl . .	0,57	0,90
Na_2S	1,15	1,49	Kaliumarsenit . .	0,56	0,89
Hydroxylamin + KOH	1,12	—	NaH_2PO_2 . . .	0,55	0,88
			CuCl	0,50	0,84
Chromoacetat + KOH	1,09	—	$Na_2S_2O_3$	0,49	0,82
			Na_2SO_3	0,48	0,81
Pyrogallol + KOH	0,98	1,32	Na_2HPO_3 . . .	0,47	0,80
Hydrochinon + KOH	0,83	1,17	$Fe(CN)_6K_4$ . . .	0,47	0,80
			$FeSO_4$ neutral . .	0,43	0,76
$Na_2S_2O_4$	0,78	1,12	Hydroxylamin + HCl	0,43	—
Kaliumferrooxalat .	0,78	—			
Chromoacetat . .	0,70	1,03	$NaHSO_3$	0,40	0,73
$Fe(CN)_6K_4$ + KOH	0,59	0,93	H_2SO_3	0,35	0,68
Jod + KOH . . .	0,57	0,91	$FeSO_4 + H_2SO_4$.	0,27	0,60

Neumann[964]) schaltete die Chromatelektrode nicht mehr gegen ein beliebiges Reduktionsmittel, sondern gegen eine Normalelektrode und fand so für äquivalent-normale Lösungen bei

$$K_2Cr_2O_7 \quad \varepsilon_h = +0{,}79 \qquad H_2Cr_2O_7 \quad \varepsilon_h = +1{,}11 \text{ Volt.}$$

Ähnlich wurde für Chromsäure noch gefunden $\varepsilon_h = +1{,}17$ (Ihle[980])), $+1{,}2$ (Hittorf[339])), $+1{,}1$ bis $1{,}2$ (Crotogino[1002a])), alles nur in der Größenordnung zutreffende Werte. Aber auch durch die theoretisch gebotene Zufügung der niedrigeren Oxydationsstufe, als welche die beständigste, dreiwertige, Chromisalz gewählt wurde, zur oxydierenden Lösung gelang es Luther[994a]) und anderen nicht, genaue, durch Nebenreaktionen unbeeinflußte, sich rasch einstellende und konstante Werte für das Oxydationspotential zu erhalten. Auch die Zugabe von Depolarisatoren oder sogenannten Potentialvermittlern*) (Abegg[1106a])), z. B. Jodiden (Loimaranta[1107])), führte nicht zum Ziel, da die

*) Auf eine Erleichterung der Potentialeinstellung ist wohl auch die von Forbes und Bartlett[1296]) beobachtete Erscheinung zurückzuführen, daß das Potential einer Platinelektrode in Bichromatlösung bei tropfenweiser Zugabe von Ferrosalzen oder anderen Reduktionsmitteln zunächst eine Steigerung erfährt.

betreffenden Messungen der Kritik von Luther[1107a]) nicht standgehalten haben. Luther führt als mögliche Ursache für die schlechte Einstellung dieser Potentiale an, daß vielleicht das sechswertige Chrom elektrochemisch nicht unmittelbar zum dreiwertigen reduziert wird, sondern sich fünf- und vierwertige Zwischenstufen bilden, wie solche von ihm für die rein chemische Reduktion wahrscheinlich gemacht werden (S. 317). Die Zahlen von Luther[994a]) zeigen aber jedenfalls besonders deutlich den schon aus Bancrofts und Neumanns Messungen am Unterschied zwischen den Potentialen von Chromsäure und Bichromat ersichtlichen großen Einfluß der Acidität der Lösung auf ihr Potential; in Lösungen, die 0,2 Mol K_2CrO_4, 0,05 Mol $Cr_2(SO_4)_3$ und außerdem, infolge Anwendung geeigneter Säuregemische, die angegebenen Mengen $H^{\cdot}$ enthielten, fand Luther folgende, auf den Wasserstoffnullpunkt umgerechnete Oxydationspotentiale:

$[H^{\cdot}] =$	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,00001	0,000001 Mol/l
$\varepsilon_h =$	+ 1,29	1,05	0,91	0,86	0,81	0,75	0,66 Volt.

Unabhängig vom Säuregrad der Lösung sind bekanntlich nur solche Potentiale, deren bestimmende Reaktion ohne Beteiligung von $H^{\cdot}$ oder OH' verläuft. Andernfalls nimmt das Potential mit der Wasserstoffionenkonzentration zu, wenn $H^{\cdot}$ bei der Oxydation entsteht, bei der Reduktion verbraucht wird, und umgekehrt, und zwar ist die Zunahme proportional dem Verhältnis der entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen zu der Zahl der bei der Oxydation aufgenommenen Valenzladungen F. Im vorliegenden Falle sollte also für die Reaktion

$$Cr''' + 4H_2O + 3F \rightleftarrows HCrO_4' + 7H^{\cdot}$$

das Potential bei beliebigem $[H^{\cdot}]$ sich von dem Normalpotential ε_0 um den Betrag unterscheiden:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \tfrac{7}{3} RT \ln[H^{\cdot}] = \tfrac{7}{3} \cdot 0{,}058 \log [H^{\cdot}] = 0{,}135 \log [H^{\cdot}].$$

Für jede Verdünnung der Wasserstoffionenkonzentration auf den zehnten Teil sollte also das Potential um 0,135 Volt abnehmen. Bei den obigen Messungen von Luther wurde zwischen 0,1 und 0,01 n $H^{\cdot}$ diese Differenz beobachtet, während bei den übrigen Konzentrationen der theoretische Gang offenbar durch die erwähnten Störungen überdeckt ist.

Da bei sich langsam einstellenden Potentialen die Höchstwerte in der Regel am zuverlässigsten sind, wird man auf Grund sämtlicher angeführten Messungen das Chromsäure-Chromi-Potential etwa zu $\varepsilon_h = + 1{,}3$ Volt annehmen müssen, wahrscheinlich noch etwas höher, weil aus Chloriden durch Chromsäure Chlor freigemacht wird und das Chlorpotential bei normalen Konzentrationen + 1,36 beträgt. Jedenfalls ist die Chromsäure ein starkes Oxydationsmittel, etwas schwächer als Mangandioxyd, Bleidioxyd und Chlorsäure — die Potentiale dieser drei Oxydationsmittel liegen um + 1,4, so daß sie Chromisalz zu Chromsäure oxydieren können — und erheblich schwächer als Übermangansäure (+ 1,63). Das Normalpotential für Einheitskonzentration aller beteiligten Ionen ist in Anbetracht der noch nicht völlig geklärten Konstitution der Chromsäurelösungen noch weniger genau anzugeben. Mit Rücksicht darauf, daß in verdünnten Chromsäurelösungen das Hydrochromation die wesentlichste Rolle spielt (vgl. S. 310), setzen Abegg, Auerbach und Luther*) für

$Cr''' + 4H_2O + 3F \rightleftarrows HCrO_4' + 7H^{\cdot}$ $\quad {}_0\varepsilon_h$ annähernd $= + 1{,}3$ Volt.

*) Messungen elektromotorischer Kräfte, Halle 1911; Auerbach, 1. Ergänzungsheft, Halle 1915.

Um hieraus das Potential alkalischer Chromatlösungen zu berechnen, ist die oben angegebene Konzentrationsfunktion anzuwenden auf $[H^{\cdot}] = 10^{-14}$, entsprechend $[OH'] = 1$; es ist ferner zu berücksichtigen, daß in alkalischen Lösungen $HCrO_4'$ nicht mehr die Konzentration 1 haben kann, sondern in dem durch seine Dissoziationskonstante (etwa 4×10^{-7}, S. 309) gegebenen Maße CrO_4'' liefert; daß schließlich neben $[OH'] = 1$, Chromiion wegen Bildung des schwerlöslichen Chromihydroxyds — sei es als Niederschlag oder in kolloider Suspension — nur mehr in der dem Löslichkeitsprodukt von $Cr(OH)_3$ entsprechenden Konzentration von 5×10^{-31} (S. 114) existenzfähig ist. So gelangt man zu dem Normalpotential

$Cr(OH)_{3\,fest} + 5\,OH' + 3\,F \rightleftarrows CrO_4'' + 4\,H_2O$ $\quad {}_0\varepsilon_h$ annähernd $= -0{,}1$.

Wie oben (S. 289) schon gesagt wurde, kann bei der Unsicherheit der zugrunde liegenden Schätzungen dieser Wert, der bedingen würde, daß Chromihydroxyd, in normal-Alkali suspendiert, sich von selbst unter Wasserstoffentwicklung zu Chromat oxydiert, nicht als gesichert gelten. Aber sowohl eine gelegentliche Messung von E. Müller[1010a]):

$Pt \mid H_2$, 0,01 KOH $\mid$ 0,01 KOH, 0,025 $K_2CrO_4 \mid Pt$ $\quad EK = 0{,}908$ Volt,

woraus folgt ${}_0\varepsilon_h = +0{,}04$, wie auch Beobachtungen von Luther[994a]), der beim Gegeneinanderschalten von Chromsäure-Chromilösung und alkalischer Chromatlösung die elektromotorische Kraft zu etwa 1,2 bis 1,3 Volt fand, endlich die Erfahrung, daß selbst sehr schwache Oxydationsmittel, z. B. Quecksilberoxyd vom Potential $+0{,}11$, in alkalischer Lösung Chromiverbindungen zu Chromat oxydieren, zeigen, daß das Chromat-Chromi-Potential in alkalischer Lösung jedenfalls nahe ± 0 beträgt; alkalische Chromi-Chromat-Gemische liegen also gewissermaßen an der durch den Wasserstoffnullpunkt bezeichneten Grenze zwischen Reduktions- und Oxydationsmitteln.

Das Potential einer Bichromatlösung (bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Chromiion) berechnet sich aus deren Wasserstoffionenkonzentration, die nach Spitalsky[1108b]) zwischen 10^{-3} und 10^{-4} liegt (vgl. S. 359), zu etwa $+0{,}85$ Volt, in annähernder Übereinstimmung mit den Messungen von Neumann und Luther; Bichromat ist also ein viel schwächeres Oxydationsmittel als Chromsäure.

Die Potentiale, die sich für den unmittelbaren Übergang von der Chromatstufe in die Chromostufe und in metallisches Chrom berechnen, sind bereits oben (S. 289) angegeben worden.

Das Oxydationspotential kann nach einem, zuerst von Crotogino[1002a]) vorgeschlagenen Verfahren auch analytischen Zwecken dienstbar gemacht werden, indem man während einer oxydimetrischen Titration das Potential der Lösung elektrometrisch verfolgt. Dessen mit der Konzentration nur langsam veränderlicher Wert erfährt eine rasche, fast plötzliche Steigerung oder Verminderung in dem Augenblicke, wo alles Reduktionsmittel oder alles Oxydationsmittel verbraucht ist. Auf diese Weise gelang es Hildebrand[1306a]) Ferrosalz mittels Kaliumbichromats, und Forbes und Bartlett[1296]) umgekehrt Bichromat mittels Ferrosalzes elektrometrisch genau zu titrieren.

Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfährt das Chromsäurepotential, wie Svensson[1382]) beobachtete, eine erhebliche Steigerung, ohne daß die Elektrode selbst den Strahlen ausgesetzt wird. In Lösungen, die $^1/_6$ bis $^1/_{18}$ Mol $K_2Cr_2O_7$ neben der vierfachen Menge H_2SO_4 im Liter enthielten, betrug der Potentialanstieg, unabhängig von der Verdünnung, übereinstimmend 0,228 Volt. Auf welche photochemische Reaktion diese Energie-

steigerung zurückzuführen ist, ist noch nicht ermittelt. Nach Aufhören der Belichtung geht das Potential langsam auf seinen ursprünglichen Wert zurück.

Während bei der Reduktion von Chromaten in saurer Lösung immer glatt Chromisalz entsteht (nur sehr energische Reduktionsmittel können Cr·· liefern), tritt in alkalischer Lösung vielfach als erstes Reduktionsprodukt Chromichromat (wechselnder Zusammensetzung) auf, indem das zuerst gebildete Cr··· das noch vorhandene CrO_4'' ausfällt, und so der unmittelbaren Reduktionswirkung entzieht. Eine weitere Reduktion des gefällten Chromichromats findet dann nur langsam und bei Konzentrationserhöhung des Reduktionsmittels statt.

Über die katalytische Wirkung von Chromationen bei der Reaktion $KJ + HBrO_3$ hat Schilow[989b]) gearbeitet; die Katalyse von Wasserstoffperoxyd wird bei den Perchromaten (S. 417 ff.) behandelt.

Reaktionskinetik und Reaktionsmechanismus der Chromsäure und Chromate.

Eine ganze Anzahl der Oxydationsreaktionen der Chromationen geht so langsam vor sich, daß ihre Geschwindigkeit messend verfolgt werden kann. Es liegen auch zahlreiche Untersuchungen über die Kinetik dieser Reaktionen vor, die aber noch nicht zu übersichtlichen Ergebnissen geführt haben und daher hier nur angeführt werden sollen:

Oxydation von HJ durch CrO_3: Seubert und Henke[1002]), Seubert und Karstens[1069]), Schükarew[1010]), Bell[1036]), de Lury[1037]), Bray[1070]), Gortner[1109]), Benson[1038, 1053]), Luther und Rutter[1093]), Golblum und Lew[1253]), Orlow[1295]).

Oxydation von SO_2 durch CrO_3: Bassett[1035]).

Oxydation von Thiosulfat durch CrO_3: Powarnin und Chitrin[1130]).

Oxydation von As_2O_3 durch CrO_3: de Lury[1094]), Miller[1095]).

Oxydation von H_3PO_3 durch CrO_3: Viard[981]).

Oxydation von $FeSO_4$ durch CrO_3: Benson[1038]), Neidle und Witt[1358]).

Oxydation von Oxalsäure durch CrO_3: Jorissen und Reicher[1054]), Jablczynski[1110]), Prud'homme[1039]).

Oxydation von Chinin durch CrO_3 im Licht: Goldberg[1071]), Luther und Forbes[1127]).

Oxydation von Hydrazin durch CrO_3: Seubert und Karstens[1111]).

Oxydation von Indigo durch CrO_3: Prud'homme[1039]).

Oxydation und Reduktion von H_2O_2 durch CrO_3: s. S. 420.

Bei den Oxydationsreaktionen der Chromationen treten vielfach „Aktivierungs"- oder „Induktionserscheinungen" auf, die darin bestehen, daß eine an und für sich träge verlaufende Reaktion zwischen Chromsäure (Aktor) und Reduktionsmittel (Acceptor) durch Zusatz eines anderen Reduktionsmittels (Induktor) „erzwungen" wird; sobald die sekundäre (freiwillige) Reaktion (zwischen Aktor und Induktor) beendigt ist, fällt auch die primäre (erzwungene) Reaktion in ihr ursprüngliches Zeitmaß zurück. Solche Induktionserscheinungen sind besonders bei der Oxydation von Jodwasserstoff und organischen Säuren durch Chromsäure untersucht worden, wobei als Induktoren hauptsächlich Fe··, Ti···, U····, V··, V···, V····, As_2O_3, SO_2 und einige andere zur

Anwendung kamen (Manchot[1016]), Luther und Rutter[1093])*), Benson[1038]), Schilow[1039c]) u. a.).

Über den Mechanismus der Induktionswirkung sind die Ansichten noch verschieden. Für den vorliegenden Fall kommen insbesondere nach Luther und Rutter zwei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht: 1. Der Induktor, z. B. $V(OH)_3$, wird vom Aktor (H_2CrO_4) zu einem instabilen Superoxyd, z. B. $V(OH)_7$, oxydiert, das seinerseits den Acceptor (HJ) oxydiert und dabei selbst in die endgültige Oxydationsstufe $V(OH)_5$ übergeht. 2. Der Aktor $Cr(OH)_6$ wird durch den Induktor, z. B. $V(OH)_4$, zu einer labilen intermediären Oxydationsstufe $Cr(OH)_5$ reduziert, die den Acceptor (HJ) oxydiert und erst hierbei in die endgültige Oxydationsstufe $Cr(OH)_3$ übergeht; der Induktor geht unmittelbar in seine endgültige Oxydationsstufe $V(OH)_5$ über. Luther und Rutter halten es nach ihren eigenen Messungen und aus zahlreichen anderen Gründen für sehr wahrscheinlich, daß für die Chromsäure als Aktor die zweite Erklärung zutrifft, daß also die Oxydationswirkungen dieses Stoffes alle nach dem Schema

$$Cr(OH)_6 + \text{Reducens} \rightarrow Cr(OH)_5 \rightarrow Cr(OH)_4 \rightarrow Cr(OH)_3$$

verlaufen. Zu derselben Annahme wurden auch de Lury, Seubert und Karstens, sowie Bray durch die Kinetik der Jodwasserstoffoxydation und Jablczynski durch die Oxydation der Oxalsäure geführt, und es bleibt abzuwarten, wie sich diesem Schema die anderen kinetischen Forschungen einordnen lassen.

Für den Mechanismus der Chromsäurereduktion ist noch von Interesse die Beobachtung Skrabals[545a]), daß bei langsam verlaufender Reduktion immer violette, bei schnell (momentan) verlaufender Reduktion immer grüne Lösungen entstehen, auch bei so starken Verdünnungen, wo das violette Salz die stabile Form ist; eine Erklärung hierfür fehlt noch.

Thermochemie der Verbindungen des sechswertigen Chroms**).

Chromtrioxyd und Chromsäure.

Bildungswärme.

$Cr + 3O \rightarrow CrO_3 \quad + 140000$ cal
Cr_2O_3 (krist.) $+ 3O \rightarrow 2CrO_3 + 12200$ „
Cr_2O_3 (amorph) $+ 3O \rightarrow 2CrO_3 + 36200$ „
} (Mixter[545c, 1344]))

$2Cr(OH)_3 + 3O + aq \rightarrow 2CrO_3 \cdot aq + 18870$ cal (Thomsen[820b]))
$2Cr(OH)_3 + 3O + aq \rightarrow 2CrO_3 \cdot aq + 14500$ cal (Berthelot[982b])).

Lösungswärme und Verdünnungswärme (vgl. Morges[832])).

Nach den Messungen von Büchner und Prins[1293]) hat die Lösungswärme beim Auflösen von 1 Mol CrO_3 in x Molen Wasser bei 15° die unter L.-W. verzeichneten Werte, während beim weiteren Verdünnen der so entstandenen Lösungen $CrO_3 \cdot xH_2O$ auf $CrO_3 \cdot 80H_2O$ noch die Verdünnungswärmen V.-W. entwickelt werden:

*) Daselbst auch weitere Literatur.

**) Der besseren Übersicht wegen sind die thermochemischen Werte von Chromtrioxyd und seinen Derivaten — ausgenommen die spezifischen Wärmen — nicht bei den einzelnen Verbindungen untergebracht, sondern hier vereinigt. Alle Angaben beziehen sich auf Mole.

x =	3,32*)	3,53	3,97	4,03	4,96	10,1	25,2	49,9	80
L.-W. =	1020	1129	1290	1356	1601	1998	2345	2451	2467 cal
V.-W. =	1447	1338	1177	1111	866	469	122	16	0 cal.

Der hohe positive Wert der Lösungswärme widerspricht scheinbar Le Chateliers Prinzip, wonach Stoffe, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, eine negative Lösungswärme aufweisen müssen; doch gilt dies nur von der „differentialen Lösungswärme", d. h. der Wärmetönung beim Auflösen eines Mols des Stoffes in einer unendlich großen Menge gesättigter Lösung. Diesen theoretischen Wert ermittelten Büchner und Prins aus der Kurve der totalen Lösungswärme auf graphischem Wege zu ungefähr —1300 cal, also in der Tat negativ.

(Graham[669]) hatte für die totale Lösungswärme nur 2200 cal, Sabatier[897]) 1900 cal (bei 19°, 1 Cr in 222,2 Molen H_2O) gefunden.)

Neutralisationswärme (alle Angaben sind auf 2 Cr bezogen).

$2H_2CrO_4$ (aq) + 2 KOH (aq) → $K_2Cr_2O_7$ (aq) + 27200 cal (8°)**) | (Berthelot[877]))
„ „ „ 26800 „ (12°)**) | (Berthelot[877]))
„ „ „ 26400 „ (18°)**) | (Berthelot[877]))
„ (8 l W.) „ (4 l W.) „ 27000 „ (17°) (Sabatier[897]))
„ „ „ 24984 „ (19,5°) (Morges[832]))

$K_2Cr_2O_7$ (12 l W.) + 2 KOH (4 l W.) → $2K_2CrO_4$ (aq) + 23600 cal (12°)[877])
„ (aq) „ (aq) „ 23000 cal (17°)[897])

$2H_2CrO_4$ (16 l W.) + 4 KOH (8 l W.) → $2K_2CrO_4$ (aq) + 45476 cal (19,5°)[832])
„ „ „ 50800 cal (17°)[897])

$2CrO_3$ (aq) + 2 KOH (aq) → $K_2Cr_2O_7$ (fest) + 43800 cal (12°) | (Berthelot[877]))
$2CrO_3$ (aq) + 4 KOH (aq) → $2K_2CrO_4$ (fest) + 60800 cal (12°) | (Berthelot[877]))
$2CrO_3$ (fest) + 2 KOH (fest) → $K_2Cr_2O_7$ (fest) + 106800 cal (12°) | (Berthelot[877]))
$2CrO_3$ (fest) + 4 KOH (fest) → $2K_2CrO_4$ (fest) + 191200 cal (12°) | (Berthelot[877]))

$2H_2CrO_4$ (800 aq) + 2 NaOH (400 aq) → $Na_2Cr_2O_7$ (aq) + 26268 cal (18°)[833])
„ (aq) „ (aq) „ 26076 cal (19,5°)[832])

$2H_2CrO_4$ (800 aq) + 4 NaOH (800 aq) → $2Na_2CrO_4$ (aq) + 49440 cal (18°)[833])
„ (aq) „ (aq) „ 47340 cal (19,5°)[832])
„ „ „ „ „ 49440 — 60 (t — 18) cal (t°)[877])

$2H_2CrO_4$ (800 aq) + 8 NaOH (1600 H_2O) → $2Na_2CrO_4$ aq + 4 NaOH (aq) + + 50328 cal (18°)[833])

$2H_2CrO_4$ (aq) + 2 NH_4OH (aq) → $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (aq) + 24000 cal (12°)[877])
„ „ „ 26988 cal (19,5°)[832])

$2H_2CrO_4$ (aq) + 4 NH_4OH (aq) → $2(NH_4)_2CrO_4$ (aq) + 44400 cal (12°)[877])
„ „ „ 48840 cal (19,5°)[832])

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ (aq) + 2 NH_4OH (aq) → $2(NH_4)_2CrO_4$ (aq) + 20400 cal (12°)[877])

(vgl. auch Sabatier[897])).

Natriumchromate.

Bildungswärme (s. auch oben):

$Cr + 3Na_2O_2 \rightarrow Na_2CrO_4 + 2Na_2O + 158800$ cal | (Mixter[545c]))
$CrO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2CrO_4 + 77000$ cal | (Mixter[545c]))
Cr_2O_3 (krist.) $+ 3Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + Na_2O + 108000$ cal | (Mixter[545c]))

*) Gesättigte Lösung.

**) Mit Hilfe von Thomsens Zahlen berechnet, unter der Annahme, daß die totale Neutralisation von CrO_3 mit KOH oder NaOH gleichviel Wärme entwickelt.

Lösungswärme:

Na_2CrO_4 + 360 bis 720 Mole Wasser + 2200 cal (10,5°)
$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ + 650 Mole Wasser — 7600 cal (11°)
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ + 760 Mole Wasser —15800 cal (10,5°)
} (Berthelot[842]))

daraus Hydratationswärme:

Na_2CrO_4 (fest) + $10H_2O$ (fl.) → $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ (fest) + 18000 cal (10,5°)[842])

Schmelzwärme von $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ = —12300 (10,5°) | [842])
—13400 (23°) |

Natriumbichromat $Na_2Cr_2O_7$.

Bildungswärme s. oben.

Kaliumchromat K_2CrO_4.

Bildungswärme aus CrO_3 und $K_2Cr_2O_7$ s. oben.

$2Cr(OH)_3$ (gefällt) + $4KOH$ (aq) + $3O$ → $2K_2CrO_4$ (aq) + 61400 cal (8°)
„ „ „ → $2K_2CrO_4$ (fest) + 71800 cal
„ „ (fest) „ → „ + 101900 cal
(Berthelot[877]))

Lösungswärme in 543 Mol H_2O —5254 cal (19,5°) (Morges[832])).

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

Bildungswärme aus CrO_3 s. oben.

$2Cr(OH)_3$ (gefällt) + $2KOH$ (aq) + $3O$ → $K_2Cr_2O_7$ (aq) + 37800 cal (8°)
„ „ „ „ (fest) + 54800 cal (8°)
„ „ (fest) „ „ „ + 113000 cal (8°)

K_2CrO_4 (fest) + CrO_3 (fest) → $K_2Cr_2O_7$ + 15000 cal (Berthelot[877]))

Lösungswärme:

$K_2Cr_2O_7$ in 825 Mol H_2O —17169 cal (19,5°) (Morges[832]))
„ in 653,5 Mol H_2O { —17020 cal (11,6°) / —17020—6(t—15°) cal (bei t°) } (Berthelot[877]))
„ in 400 Mol H_2O —16700 cal (18°) (Thomsen[833]))
$K_2Cr_2O_7$ + aq —17080 cal (Graham[669])).

Die Verdünnungswärme der Kaliumbichromatlösungen ist ausführlich von Stackelberg[985]) bestimmt worden.

Kaliumtrichromat.

Bildungswärme:

K_2CrO_4 (fest) + $2CrO_3$ (fest) → $K_2Cr_3O_{10}$ (fest) + 14100 cal (Berthelot[842]))

Lösungswärme: —14200 cal (Graham[662])).

Ammoniumchromate.

Bildungswärme (s. auch oben):

$2Cr(OH)_3$ (gefällt) + $2NH_4OH$ (gelöst) + $3O$ → $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (aq) +
+ 34600 cal (12°) (Berthelot[842, 877]))

$2Cr(OH)_3$ (gefällt) + $2NH_4OH$ (gelöst) + $3O$ → $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (fest) +
+ 47000 cal (12°)[842, 877])

$(NH_4)_2CrO_4$ (fest) + CrO_3 (fest) → $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (fest) + 11300 cal[842, 877]).

Bei der totalen Zersetzung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ wird viel Wärme frei:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O + (78000 + Q)\ cal,$$

wo Q die Umwandlungswärme von Cr_2O_3 ist. Wirkt Ammoniakgas reduzierend auf trockenes CrO_3 ein, so ist die Wärmetönung natürlich noch größer:

$$2CrO_3 + 2NH_3 \rightarrow Cr_2O_3 + N_2 + 3H_2O + (146000 + Q)\ cal$$ [877].

Lösungswärme:

$(NH_4)_2CrO_4$ in 200 Teilen Wasser — 5800 cal (Sabatier[897]),
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 560 Molen Wasser —12440 cal (13°) (Berthelot[877]).

Kalium-Ammoniumchromat.

Bildungs- und Lösungswärme sind von Sabatier[897]) ermittelt.

Kaliumchlorochromat CrO_3KCl.

Lösungswärme in 488 Molen Wasser —46500 cal (19,5°) (Morges[832])

Chromylchlorid CrO_2Cl_2.

CrO_2Cl_2 (fl.) + aq → CrO_3, aq + 2 HCl, aq + 16670 cal (8°) (Berthelot[877])

„ „ (5 bis 16 l) „ „ + 17860 cal (Moles und Gomez[1243]).

Die Verdampfungswärme berechnete Beckmann[1244]) aus der ebullioskopischen Konstanten für 1 g CrO_2Cl_2 zu 55,6 cal.

Die einzelnen Verbindungen des sechswertigen Chroms.

Chromtrioxyd, Chromsäureanhydrid, CrO_3, wurde zuerst dargestellt von Mussin-Puschkin[630]) und dann näher untersucht von Vauquelin[631]).

Die den neutralen Chromaten zugrunde liegende Säure H_2CrO_4 oder irgendein anderes Hydrat des Chromtrioxyds sind nicht bekannt. Zwar will Moissan[883]) beim Abkühlen warm gesättigter Chromtrioxydlösungen die Verbindung H_2CrO_4 erhalten haben, doch ist dies Ergebnis durch Versuche von Field[948]), Mylius und Funk[995]), Koppel und Blumenthal[1096]) Büchner und Prins[1293]), Kremann[1214]) u. a. sehr unwahrscheinlich geworden.

Darstellung. Auf S. 290 ist bereits mitgeteilt, daß Chromioxyd unmittelbar zu Chromtrioxyd oxydierbar ist, doch kommen für die praktische Gewinnung dieses Stoffes nur die technisch in großem Maßstabe erzeugten Chromate in Betracht, aus denen durch Säuren Chromtrioxyd in Freiheit gesetzt wird. Da dieses jedoch sehr wasserlöslich und nicht flüchtig ist, so ist seine Trennung von den übrigen Reaktionsprodukten nicht ganz einfach.

1. Das bei weitem wichtigste und technisch wohl allein benutzte Darstellungsverfahren für Chromtrioxyd beruht auf dessen geringer Löslichkeit in Schwefelsäure bestimmter Konzentration (d = 1,55 mit 66 Proz. H_2SO_4 [668]), nach anderer Angabe 84,5 proz. H_2SO_4 [676])). Eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat*) wird mit viel überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure

*) Es dürfte jetzt zweckmäßig sein, Natriumbichromat anzuwenden, doch liegen darüber keine Angaben vor.

versetzt (z. B. 1 Teil $K_2Cr_2O_7$, 10 Teile H_2O, 5 Teile H_2SO_4), worauf sich nach längerer Zeit kristallisiertes Chromtrioxyd abscheidet, das auf widerstandsfähigem Material abgesaugt, mit konzentrierter (stickoxydfreier) Salpetersäure gewaschen und bei 60—80° oder auf Ton getrocknet wird (Fritzsche[658]), Warington[663]), Bunsen[772]), Ficinus[809])). Eine Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, zuerst nur so viel Schwefelsäure zuzusetzen, daß $KHSO_4$ auskristallisiert, worauf man dann durch weitere Schwefelsäure CrO_3 abscheidet. So z. B. wird zuerst 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ mit 2,5 Teilen Wasser und 3,5 Teilen Schwefelsäure erhitzt und nach Abscheidung von $KHSO_4$ das CrO_3 durch 4 Teile H_2SO_4 gefällt[676, 679, 791]). Auch als Kaliumaluminiumalaun kann das Kalium durch Zusatz von Aluminiumsulfat zuerst entfernt werden[821]). Das durch Schwefelsäure abgeschiedene CrO_3 enthält stets Schwefelsäure und Kalium, von denen es durch Umkristallisieren aus Wasser[676]), wiederholtes Fällen mit Schwefelsäure oder vorsichtiges Schmelzen befreit werden kann; beim Schmelzen des unreinen Chromtrioxyds bildet sich eine wässerige Schicht mit den Verunreinigungen, die von dem zuerst erstarrenden Trioxyd leicht abgegossen werden kann[679, 751, 883]).

2. Eine Reihe von Verfahren zur Darstellung von Chromsäure beruht darauf, daß die Basis des Chromats durch eine Säure in unlöslicher Form ausgefällt wird, wobei eine Lösung entsteht, die beim Konzentrieren CrO_3 liefert. Natürlich ist es hierbei sehr wichtig, daß die fällende Säure — falls nicht flüchtig — nicht im Überschuß angewendet wird und daß das ausgefällte Salz hinreichend unlöslich ist. So zersetzt man[782]) Ag_2CrO_4 mit HCl*) oder fällt[643]) das Kalium aus $K_2Cr_2O_7$ durch H_2SiF_6 aus oder zersetzt[745, 799]) $BaCrO_4$ durch überschüssige Salpetersäure, wobei das in dieser Säure fast unlösliche Bariumnitrat vollständig auskristallisiert. Andere[631, 633, 716]) schlugen vor, $BaCrO_4$ durch die äquivalente Menge H_2SO_4 zu zersetzen oder[668]) aus $PbCrO_4$ das Metall durch Digestion mit überschüssiger Schwefelsäure abzuscheiden. Bei all diesen Verfahren werden flüchtige Säuren durch Erhitzen entfernt, während z. B. H_2SO_4 durch $Ba(OH)_2$ oder in der oben beschriebenen Weise beseitigt werden kann; andere nichtflüchtige Stoffe müssen vorsichtig durch Fällungsmittel fortgeschafft werden**).

3. Die Flüchtigkeit des Chromylfluorids ist bereits sehr früh zur Darstellung von CrO_3 ausgenutzt worden. Bei der Destillation von $PbCrO_4$ (4 Teile) oder $BaCrO_4$ (3,2 Teile) mit reinem CaF_2 (3 Teile) und sehr konzentrierter Schwefelsäure (5 Teile) geht gasförmiges Chromylfluorid (?) über, das mit Wasser in Chromsäure und HF zerfällt; dieser kann durch Erhitzen vertrieben werden (Unverdorben[638]), Berzelius[611])).

Physikalische Eigenschaften des festen Chromtrioxyds.

Das aus Lösungen abgeschiedene kristallisierte Chromtrioxyd bildet tiefkarminrote Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer; von gleicher Farbe ist die nach dem Erstarren aus dem Schmelzfluß entstehende harte, spröde, kristallinische Masse. Beim Erhitzen wird es schwarz. Der „Strich" des Chromtrioxyds ist dunkelrot, viel dunkler als bei den Di-, Tri- und selbst Tetrachromaten, woraus Hantzsch auf eine weitgehende Polymerisation $(CrO_3)_x$ schließt[1125]). Die Kristalle gehören nach Nordenskjölds Messungen[739]) dem rhombischen System an mit dem Achsenverhältnis 0,7246 : 1 : 0,6285.

*) Hierbei ist leicht Reduktion von CrO_3 möglich.

**) Genauere Angaben s. in Frémys Encyclopédie: Moissan, Le chrome, S. 210.

Für die Dichte sind folgende Werte angegeben:

Kristalle aus Lösung:	Kristalle aus Schmelzen
bei 20°: 2,819 (Schafarik[751]),	
2,737	2,629 (Bödeker[733])
bei 17,5°: 2,775—2,787	2,800 | 2,804 | (Zettnow[791]).

Chromtrioxyd schmilzt (unter Volumenvermehrung) nach Traube[679] bei 180° bis 190°; die Schmelze erstarrt nach Moissan[883]) bei 170° bis

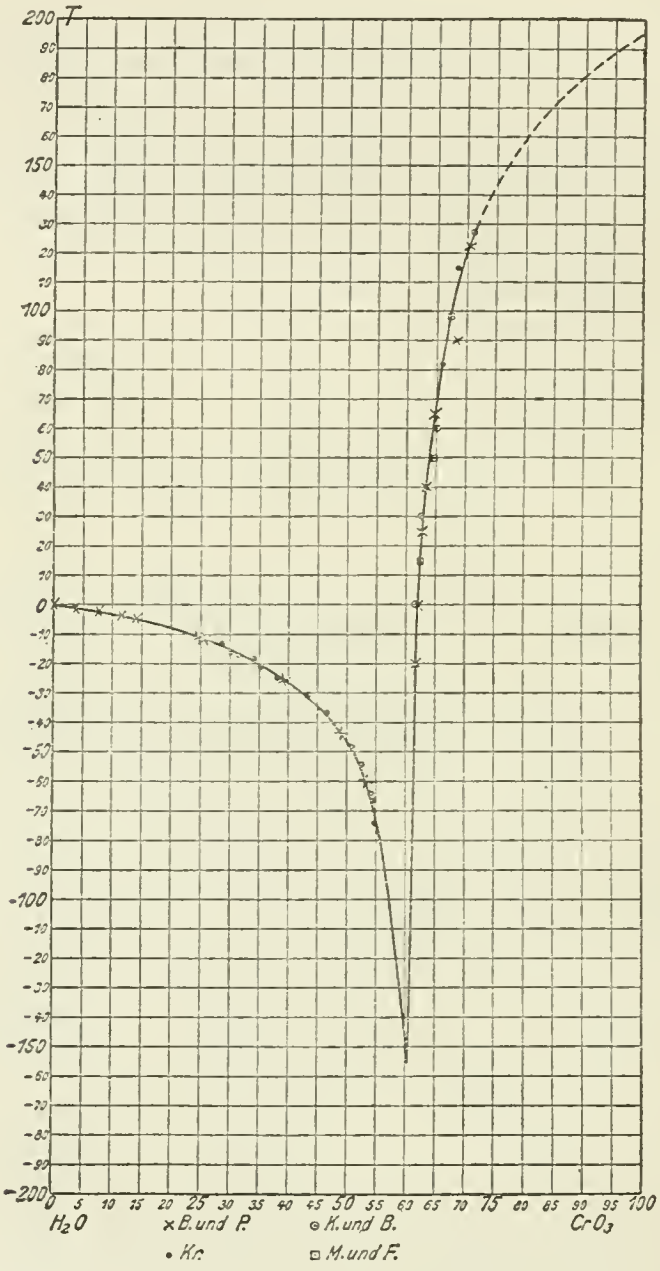


Fig. 13 Löslichkeit von CrO_3 und Gefrierpunktslinie seiner Lösungen.

172°; nach Zettnow[791]) beginnt die Erstarrung bei 170° bis 172°, worauf die Temperatur dann auf 192° bis 193° steigt; letzte Beobachtung, die Groschuff[1113]) bestätigte, ist durch starke Unterkühlung erklärlich. Infolge der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit in der zähen Schmelze wird jedoch bei stärkerer Unterkühlung der wahre Schmelzpunkt, welcher bei 196° oder noch darüber liegt, nicht erreicht (Groschuff[1113]).

Dicht oberhalb des Schmelzpunktes gibt CrO_3 einen roten Rauch ab, ist also merklich flüchtig; aber auch schon bei 125° konnte Arctowski[966]) im Vakuum eine geringe Verflüchtigung nachweisen. Chromtrioxyd ist geruchlos, schmeckt anfangs sauer, dann herb, aber nicht metallisch (Unverdorben[638]), Berzelius[641])).

Die geschmolzene Masse leitet den elektrischen Strom nicht, wie Hittorf[835]) entgegen Buff[724]) und Bleekrode[834]) feststellen konnte. CrO_3 ist paramagnetisch; die Massensuszeptibilität beträgt bei 15° $\varkappa = +0{,}75 \cdot 10^{-6}$ (Wedekind und Horst[1341]). Königsberger[983]) fand nach Messungen an Lösungen $\varkappa = +1{,}08 \cdot 10^{-6}$.

Den photoelektrischen Effekt an CrO_3 hat Dima[1271]) untersucht.

Chromtrioxyd ist sehr hygroskopisch und stark in Wasser löslich.

Löslichkeit von Chromtrioxyd in Wasser*).

Temperatur	100 g Lösung enthalten g CrO_3	100 g Wasser lösen g CrO_3	Autor
(−155°)	(60,5)	(153,1)	Büchner u. Prins[1293]) (Kryohydr.
(−105°)	(57,20)	(133,7)	Kremann[1214]) (Punkt**)
− 20°	61,7	161,2	B. u. P.
0°	61,53	160,0	Koppel u. Blumenthal[1096])
0°	62,08	163,8	Mylius u. Funk[995])
0°	62,24	164,7	B. u. P.
+ 15°	62,4	165,9	M. u. F.
20°	62,23	164,7	Zettnow[791])
24,8°	62,88	169,3	B. u. P.
30,0°	62,52	166,8	K. u. B. u. Schreinemakers[1040])
40,0°	63,50	178,9	B. u. P.
50°	64,55	182,1	M. u. F.
60°	65,12	186,7	K. u. B.
65°	64,83	184,6	B. u. P.
82°	66,0	194	Kr.
90°	68,5	217 5	B. u. P.
99°	67.39	206,6	M. u. F.
100°	67,4	206,7	Kr.
115°	68,4	216,2	Kr.
122°	70,7	241,5	B. u. P.
127°	71,24	247,7	K. u. B. (Kochpunkt der gesättigten Lösung.)

*) Die Zahlen sind zum Teil umgerechnet.

**) Durch weitgehende Extrapolation ermittelte Werte; sehr unsicher, weil (s lichkeits- und Eiskurve nur einen sehr kleinen Winkel bilden.

Die Zahlen dieser Tabelle sind in der Löslichkeitskurve der beistehenden Figur 13 (von Büchner und Prins) wiedergegeben.

Auch in konzentrierter und verdünnter Schwefelsäure löst sich CrO_3; am wenigsten in einer Säure von 66 Proz. H_2SO_4[668]) oder von 84,5 Proz.[676]); ebenfalls ist es löslich in wasser- und alkoholfreiem Äther[751]), doch tritt beim Auflösen in Äther eine Veränderung ein[1357]).

Physikalische Eigenschaften der Chromsäurelösungen.

Die Farbe der Chromsäurelösungen ist gelbrot, ähnlich der der Bichromatlösungen; über das Absorptionsspektrum s. oben S. 302 ff.

Dichte.

Nach Jones u. Bassett[1055])			Nach Zettnow[791])		
Mol CrO_3/l	g CrO_3/100 g Lösung	Dichte bei 18°	g CrO_3/100 g Lösung	Dichte bei t°	t°
0,2	2,15	1,0137	8,25	1,061	16°
0,3	3,21	1,0205	8,79	1,068	18°
0,4	4,25	1,0276		1,069	14,5°
0,6	6,29	1,0415	12,34	1,096	19,5°
0,8	8,27	1,0555	19,33	1,157	19,0°
1	10,21	1,0692	31,83	1,203	20,9°
2	19,19	1,0974		1,207	12,0°
3	27,19	1,2038		1,209	35,0°
4	34,35	1,2705	32,59	1,219	18,6°
5	40,86	1,3352		1,221	15,2°
6	46,78	1,3993		1,224	9,7°
7	52,17	1,4644	37,77	1,344	22,0°
8	57,06	1,5299	37,82	1,344	22,0°
				1,345	19,2°
			62,23	1,7028	?

Vgl. auch für sehr verdünnte Lösungen Datta und Dhar[1401]).

Einige Messungen über den Brechungsindex ($n_D^{17,5}$) von Chromsäurelösungen sind von Wagner[1108f]) ausgeführt:

g CrO_3/100 ccm Lösung: 2 4 6 8 10 12

n_D bei 17,5°: 1,33840 1,34343 1,34846 1,35355 1,35861 1,36364

Für sehr verdünnte Lösungen finden sich einige Zahlen bei Datta u. Dhar[1401]).

Für die Gefrierpunkte liegen mehrere Bestimmungsreihen vor. Sherrill[1105]) gibt für verdünnte Lösungen folgende Tabelle:

Mol $H_2Cr_2O_7$/l	t	Faktor i	Mol $H_2Cr_2O_7$/l	t	Faktor i
0,00958	— 0,059°	3,33	0,05880	— 0,305°	2,90
0,01370	— 0,083°	3,26	0,06440	— 0,347°	2,90
0,02730	— 0,155°	3,07	0,07180	— 0,387°	2,92
0,03340	— 0,189°	3,06	0,07670	— 0,408°	2,89
0,04690	— 0,257°	2,96	0,10160	— 0,548°	2,91

Aus den Werten des van't Hoffschen Faktors i, der in den verdünntesten Lösungen 3 erheblich überschreitet, folgt, daß $H_2Cr_2O_7$, als solches gerechnet, mehr als 3 osmotisch selbständige Molekeln bildet, daß also neben der Ionisierung noch der Zerfall in Monochromsäure einhergehen muß (S. 306 ff.).

Für konzentriertere und sehr konzentrierte Lösungen liegt die folgende Messungsreihe von Jones und Bassett[1055]) vor, der auch einige Zahlen von Cornec[1300]), durch C bezeichnet, eingefügt sind.

Mol CrO_3/l	g CrO_3/100 g Lösung	Gefrierpunkt	Mol CrO_3/l	g CrO_3/100 g Lösung	Gefrierpunkt
0,2	2,15	— 0,526°	1,0	10,21	— 2,89°
0,254	—	— 0,684° C	1,0	—	— 2,865° C
0,3	3,21	— 0,775°	2,0	19,19	— 6,78°
0,356	—	— 0,947° C	3,0	27,19	— 11,47°
0,4	4,25	— 1,050°	4,0	34,35	— 16,00°
0,446	—	— 1,197° C	5,0	40,86	— 22,5°
0,6	6,29	— 1,610°	6,0	46,78	— 31,0°
0,714	—	— 1,964° C	7,0	52,17	— 42,0°
0,8	8,27	— 2,22°	8,0	57,06	— 57,5°
0,894	—	— 2,537° C			

Ostwald[915]) fand den Gefrierpunkt einer äquivalent-normalen (0,5 molaren) Lösung zu $-1{,}34^0$, was mit obigen Zahlen übereinstimmt.

Zwei neuere ausgedehnte Messungsreihen der Gefrierpunkte von Chromsäurelösungen, die miteinander vortrefflich übereinstimmen, sind zu der folgenden Tabelle vereinigt:

g CrO_3/100 g Lösung	Gefrierpunkt	Autor	g CrO_3/100 g Lösung	Gefrierpunkt	Autor
3,6	$-0{,}9^0$	Büchner u. Prins[1293])	40,80	$-28{,}3^0$	Kr.
7,8	$-1{,}9^0$		46,00	$-34{,}0^0$	Kr.
8,00	$-2{,}0^0$	Kremann[1214])	49,10	$-43{,}0^0$	Kr.
11,5	$-3{,}7^0$	B. u. P.	49,1	$-43{,}5^0$	B. u. P.
14,1	$-4{,}8^0$		51,00	$-48{,}2^0$	
20,00	$-8{,}0^0$	Kr.	52,00	$-52{,}0^0$	Kr.
24,9	$-10{,}95^0$	B. u. P.	53,00	$-60{,}0^0$	
25,2	$-11{,}7^0$		53,3	-60^0	B. u. P.
30,20	$-16{,}3^0$	Kr.	54 00	-64^0	
33,5	$-18{,}75^0$	B. u. P.	55,00	$-74{,}0^0$	Kr.
35,00	$-21{,}0^0$	Kr.	(57,20)	(-105^0)	extrapol. Wert
39,2	$-25{,}25^0$	B. u. P.	(60,5)	(-155^0)	B. u. P., extrapoliert

Die Zahlen dieser Tabelle sind in Fig. 13 (S. 322) wiedergegeben; sie stimmen bei den geringeren Konzentrationen mit den Messungen von Jones und Bassett überein, nicht aber bei den höheren. Eine ältere Versuchsreihe von Koppel und Blumenthal[1096]) weicht ziemlich erheblich von den Werten der letzten Tabelle ab und scheint ungenau zu sein.

Siedepunkte hat zuerst Field[948]) ermittelt, doch scheinen die Zahlen — zum Teil wenigstens — unrichtig zu sein (abnehmender Siedepunkt mit steigender Konzentration). Die folgenden Werte, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen können, wurden von Koppel und Blumenthal[1096]) ermittelt:

g CrO_3 in 100 g Lösung	g CrO_3 in 100 g Wasser	Siedepunkt
10,81	12,12	102^0
24,08	31,72	104^0
36,47	57,40	107^0
45,15	82,36	$110{,}5^0$
54,56	120,05	116^0
61,54	159,92	120^0
71,24	247,7 (ges. Lsg.)	127^0

Costa[1094]) gibt folgende Werte an:

Proz. CrO_3	Proz. $H_2Cr_2O_7$	Siedepunktserhöhung
1,5233	1,6877	$0{,}120^0$
1,7886	1,9875	$0{,}130^0$
3,8312	4,1886	$0{,}270^0$
11,5159	12,6782	$0{,}792^0$

Auf $H_2Cr_2O_7$ gerechnet, ergeben die Zahlen für die erste Lösung einen Faktor $i = 3$, was für mindestens teilweisen Zerfall in Monochromsäure spricht da völlige Ionisation bei dieser Konzentration noch nicht anzunehmen ist (S. 306 ff.).

Für die mittlere spezifische Wärme von Chromsäurelösungen zwischen 21° und 53° fand Marignac[823]) folgende Werte:

1 Mol H_2CrO_4 auf:	10	25	50	100	200 Mole H_2O
Spez. Wärme (21°—53°):	0,6964	0,8251	0,8962	0,9419	0,9698 cal.

Büchner und Prins[1293]) ermittelten bei 15° die wahre spezifische Wärme:

1 Mol CrO_3 auf:	3,55	5,02	9,91	25,2	50	81,9 Mole H_2O
Spez. Wärme (15°):	0,506	0,557	0,665	0,803	0,876	0,927 cal.

Für das molare elektrische Leitvermögen μ wässeriger Chromsäure von der Konzentration m bzw. Verdünnung v (auf H_2CrO_4 berechnet) liegen folgende Messungsreihen vor:

bei 25° (Walden[916])):

v =	16	32	64	128	256	512	1024 l/Mol H_2CrO_4
μ =	371	379	384	387	387	383	378 rez. Ohm

bei 18° (Sherrill[1105])):

m =	0,02	0,01	0,0025	0,001	0,0005 Mol H_2CrO_4/l
μ =	345	348	350	349	348,4 rez. Ohm

bei 0° (Jones und Bassett[1055])):

m =	7	6	5	4	3	2	1
μ =	58	68	84	110	137	167	199

m =	0,8	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05 Mol H_2CrO_4/l
μ =	207	219	224	228	232	235	241 rez. Ohm.

Der in den verdünnteren Lösungen ungewöhnliche Gang des Leitvermögens — fast keine Veränderung mit der Konzentration — hatte zu irrigen Schlußfolgerungen über die Konstitution und Stärke der Chromsäure geführt. Wie oben (S. 306 ff.) näher dargelegt wurde, ist er so zu erklären, daß H_2CrO_4 und $H_2Cr_2O_7$ im Gleichgewicht vorhanden, beide in der ersten Stufe stark ionisiert sind, aber $HCrO_4'$ nur äußerst schwach zu $H^{\cdot}$ und CrO_4'' zerfallen ist.

Die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen in verdünnten Chromsäurelösungen hat Spitalsky[1108b]) durch Diazoessigesterkatalyse (nach Bredig und Fränkel*)) festgestellt und folgende Zahlen gefunden:

[Cr]:	0,002446	1218	1223	0609	0602	0344	0172
$[H^{\cdot}]$:	0,00249	121	125	0606	0595	0342	0166
$[H^{\cdot}]/[Cr]$:	1,02	0,99	1,02	0,99	0,99	0,99	0,97

Aus der Übereinstimmung der $H^{\cdot}$- mit der Chromkonzentration folgt, daß bei diesen Verdünnungen H_2CrO_4 nahezu vollständig in $H^{\cdot}$ und $HCrO_4'$ dissoziiert ist.

Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften, welche eintreten, wenn Chromsäurelösungen allmählich neutralisiert werden, sind mehrfach untersucht worden, da auf diesem Wege Aufschluß über die Konstitution dieser Lösungen zu erwarten war.

Wenn Chromsäurelösung mit steigenden Mengen Natrium- oder Ammoniumhydroxyd versetzt wird, so tritt nach Miolati und Mascetti[1003]) im spezifischen Leitvermögen ein scharfes Minimum auf — infolge des Ver-

*) Z. Elektrochem. **11**, 525 (1905).

schwindens der H-Ionen — sobald auf 1 Cr 1 Mol Basis trifft, sobald also die Bildung von Hydrochromat $NaHCrO_4$ (oder von Bichromat $Na_2Cr_2O_7$) vollendet ist; die vollständige Neutralisation (Monochromatbildung) wird in der Kurve des Leitvermögens durch einen Knick gekennzeichnet. Ganz entsprechend fand auch Margaillan[1303]) bei der Neutralisation von Chromsäurelösung mit Natriumhydroxyd auf der Kurve der Wasserstoffpotentiale ausgeprägte Wendepunkte an den Stellen, die der Bildung von Hydrochromat und Monochromat entsprachen. Ebenso macht sich auch das Auftreten dieser beiden Neutralisationsstufen in Lösung nach Dubrisay[1302]) bemerkbar, wenn man die Oberflächenspannung einer Lösung von Stearinsäure in Vaselinöl als Indikator des Neutralisationsvorgangs benutzt.

Recht charakteristisch ist nach Cornec[1300]) die Änderung der Gefrierpunkte und der Brechungsindizes bei der Neutralisation der Chromsäure, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Vol. H_2CrO_4-Lösung (0,6 Mol/l):	100	90	80	57,2	50	40
Vol. NaOH-Lösung (0,3 Mol/l):	0	10	20	42,8	50	60
Gefrierpunkt:	−1,615°	−1,441°	−1,266°	−0,887°	−0,775°	−0,615°

Vol. H_2CrO_4-Lösung (0,6 Mol/l):	33,3	28,5	25	20	15,4	5	0
Vol. NaOH-Lösung (0,3 Mol/l):	66,6	71,5	75	80	84,6	95	100
Gefrierpunkt:	−0,510°	−0,530°	−0,539°	−0,547°	−0,647°	−0,882°	−1,017°
	($NaHCrO_4$)		(Na_2CrO_4)				

Vol. H_2CrO_4 (2 Mol/l):	100	80	60	50	40
Vol. KOH (2 Mol/l):	0	20	40	50	60
Brechungskoeffizient:	1,3817	1,3722	1,3630	1,3584 ($KHCrO_4$)	1,3588

Vol. H_2CrO_4 (2 Mol/l):	33,3	30	20	0
Vol. KOH (2 Mol/l):	66,6	70	80	100
Brechungskoeffizient:	1,3590 (K_2CrO_4)	1,3584	1,3568	1,3534

Sowohl bei halber wie bei voller Absättigung der Säure macht sich ein scharfer Richtungswechsel der im übrigen geradlinigen Neutralisationslinien bemerkbar, was mit den oben (S. 310) entwickelten Ansichten über die Konstitution der Chromsäurelösung gut übereinstimmt.

Chemische Eigenschaften des Chromtrioxyds.

Ausschlaggebend für die meisten chemischen Reaktionen des Chromtrioxyds in fester Form und in Lösung ist seine Tendenz zur Abgabe von Sauerstoff, also seine Oxydationswirkung.

Festes Chromtrioxyd zerfällt langsam schon dicht oberhalb seines Schmelzpunktes in Cr_2O_3 und O, schnell bei mäßiger Steigerung der Temperatur[638, 641, 751]). Dieser Zerfall $2CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3O$ ist nach L. und P. Wöhler[1119]) wenigstens bis 1200° nicht umkehrbar und demnach wahrscheinlich eine exotherme Reaktion. In Gegenwart von Kaliumsulfat tritt dagegen bei 1000° das Gleichgewicht

$$2K_2SO_4 + Cr_2O_3 + 3O \underset{\text{exotherm}}{\overset{\text{endotherm}}{\rightleftarrows}} 2K_2SO_4 \cdot CrO_3$$

ein, dem bei 1009° ein Sauerstoffdruck von 878 mm, bei 1029° von 785 mm entspricht ($K_2SO_4 \cdot CrO_3$ ist ein Chromatosulfat). Der Druck ist — infolge von Lösungsvorgängen — von der bereits im System absorbierten Sauerstoffmenge abhängig.

Der Zerfall von CrO_3 oberhalb seines Schmelzpunktes kann aber auch so gedeutet werden, daß zunächst intermediäre Oxyde — Chromichromate — entstehen, die erst bei hoher Temperatur in Cr_2O_3 übergehen. Hierfür spricht eine Untersuchung von Shukow[1121], welcher fand, daß die bei 330° entstehende schwarze Masse veränderliche Zusammensetzung hat und unmagnetisch ist. Erhitzt man aber auf 500° bis 510°, so entsteht ein magnetisches Oxyd, und zwar entspricht das Maximum des spezifischen Magnetismus ($\varkappa = 6800 \times 10^{-6}$) dem Oxyd $Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3$ (s. S. 397).

Nicht oxydierbare Stoffe, wie O_2, O_3, Cl_2, Br_2, N_2, wirken auf CrO_3 nicht ein. Dagegen findet sehr heftige Reaktion schon bei mäßigem Erwärmen, meist explosionsartig und unter Erglühen, mit oxydierbaren Stoffen statt, z. B. mit H_2, K, Na, Fe, Zn, S, Se, P, As usw.[883]). H_2S gibt mit trockenem erhitzten CrO_3 unter Erglühen S, Cr_2S_3 und H_2O[660]). SO_2 wirkt bei 100° noch nicht, oberhalb 180° entsteht Chromisulfat[679]). Durch gasförmiges NH_3 wird CrO_3 unter Erglühen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Cr_2O_3 reduziert[638]); die Wärmetönung hierbei (s. S. 320) ist sehr erheblich[877]). Mit flüssigem NH_3 reagiert CrO_3 bei tiefer Temperatur unter Bildung von Ammoniumimidochromat[1073]) (vgl. S. 413). Trockenes HCl, PCl_5 und $FeCl_3$ liefern mit CrO_3 bei schwachem Erwärmen Chromylchlorid[717, 718, 883]); dies entsteht auch, wenn Cl_2 in CCl_4 bei 150° oder CCl_4 allein bei 170° auf CrO_3 einwirkt[1173]). Konzentrierte Schwefelsäure löst CrO_3 (s. S. 323) und gibt damit Verbindungen; beim Erhitzen der Lösung findet Sauerstoffentwicklung und Bildung von Chromisulfat statt[723]). Zahlreiche organische Substanzen werden von trockenem CrO_3 oxydiert oder verkohlt, bisweilen unter Entzündung, wie z. B. Alkohol[883]).

Die charakteristischen chemischen Reaktionen des gelösten Chromtrioxyds sind die des CrO_4''- oder Cr_2O_7''-Ions in saurer Lösung, die bereits oben besprochen wurden (S. 312).

Bemerkenswert ist, daß nach Moissan eine Chromtrioxydlösung sich im Lichte zersetzt.

Über die Einwirkung von Hydroperoxyd und Caroschem Reagens auf CrO_3 siehe „Überchromsäure" (S. 417). Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Chromsäure haben van Name und Hill[1386a]) Versuche angestellt.

Salze der Chromsäure.

Lithiumchromate.

Abweichend von allen anderen Alkalimetallen vermag sich Lithium, soweit bekannt, mit Chromsäure nur zu Mono- und Bichromat zu vereinigen; dies steht in Einklang damit, daß das Lithium sich in seinen Eigenschaften den zweiwertigen Metallen nähert, sowie mit seiner ausgesprochen mangelnden Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen. Ob aus Schmelzen von Li_2O und CrO_3 vielleicht höher komplexe Chromate gebildet werden, ist nicht bekannt. Da-

gegen ist die Nichtexistenz des Tri- und Tetrachromats in Gegenwart von Lösungen durch die Feststellung der Gleichgewichte im System

$$Li_2O—CrO_3—H_2O$$

bei 30° durch Schreinemakers[1040]) sichergestellt.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung der bei 30° gesättigten Lösungen, die in diesem System möglich sind. (Vgl. Kaliumchromate S. 341 ff.)

Isotherme für 30° im System $Li_2O — CrO_3 — H_2O$ nach Schreinemakers[1040]) (gekürzt), vgl. Fig. 14, f. S.

Punkte der Fig. 14	Gehalt der gesättigten Lösung		Bodenkörper
	Proz. CrO_3	Proz. Li_2O	
a	—	7,09	$LiOH \cdot H_2O$
	6,99	7,74	,,
	16,56	8,89	,,
	22,51	9,88	,,
	25,81	10,61	,,
	33,62	12,89	,,
b	37,50	14,34	$LiOH \cdot H_2O + Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$
	37,50	13,31	$Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ $(= Z_1 \cdot 2H_2O)$
	37,81	12,78	,,
c	38,55	11,44	,,
	40,28	10,86	,,
d	43,40	11,81	$Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O + Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
	45,13	9,52	$Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ $(= Z_2 \cdot 2H_2O)$
	47,95	7,95	,,
e	49,60	7,33	,,
	57,03	6,43	,,
	63,29	6,00	,,
f	67,73	5,69	$Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O + CrO_3$
	65,20	4,66	CrO_3
	63,26	2,14	,,
g	62,28	—	,,

Diese Ergebnisse sind in der nachstehenden Fig. 14 in der üblichen Weise im Dreiecksdiagramm*) dargestellt, das folgendermaßen zu deuten ist: Alle Lösungen im Gebiet W a b c d e f g sind ungesättigt. a b c d e f g gibt die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen an. Wird zu einer an $LiOH \cdot H_2O$ gesättigten Lösung (a) mit Bodenkörper allmählich CrO_3 hinzugefügt, so steigt die Löslichkeit des Lithiumhydroxyds bis b, wo zuerst $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ als

*) Für die graphische Darstellung ternärer Systeme wählt man oft statt der rechtwinkligen Koordinaten das (gleichseitige) Dreiecksdiagramm, das den Vorzug besitzt, daß die drei Komponenten vollkommen symmetrisch berücksichtigt werden. Setzt man in einem gleichseitigen Dreieck die Höhe = 100 und stellt die Menge jedes Stoffes im System $Li_2O — CrO_3 — H_2O$, ausgedrückt in Proz. der Gesamtmasse, durch Senkrechte auf den Dreiecksseiten dar, so kann man offenbar durch die Punkte des Dreiecks jede mögliche Zusammensetzung des Systemes wiedergeben, da die Summe der von einem Punkt auf die Dreieckseiten gefällten Höhen stets = 100 ist. Die drei Eckpunkte selbst stellen die reinen Komponenten Li_2O, CrO_3, H_2O, die Seiten die binären Systeme $Li_2O — CrO_3$, $Li_2O — H_2O$, $H_2O — CrO_3$ dar, während jeder Punkt im Dreieck einem ternären System entspricht, wobei reine binäre oder ternäre Stoffe natürlich keine Ausnahme machen. So ist wasserfreies Li_2CrO_4 durch Z_1 dargestellt, während sein Hydrat $Z_1 \cdot 2H_2O$ im Dreieck liegt. Die Temperaturachse stellt man senkrecht zur Dreiecksebene, wodurch ein gerades Prisma entsteht. — Näheres über diese graphische Darstellung findet man z. B. in Findlay, Phasenregel, S. 147 und bei Schreinemakers, Chem. Weekbl. 1904, Nr. 25.

Bodenkörper auftritt, dessen Löslichkeit in reinem Wasser durch den Punkt c dargestellt wird. Bei weiterem Chromsäurezusatz steigt seine Löslichkeit bis d, wo es von Lithiumbichromat $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ abgelöst wird, das bis f neben Lösung stabil ist (wobei e der Löslichkeit in reinem Wasser entspricht). In f tritt feste Chromsäure auf, die unter Abnahme des Chromsäure- und Lithiumgehalts der Lösung Bodenkörper bleibt bis in g die Löslichkeit von CrO_3 in reinem Wasser erreicht ist.

Durch diese Gleichgewichtsbestimmungen sind die Existenzgebiete der Lithiumchromate neben Lösung bei 30° vollständig bestimmt; man ersieht, daß nur in einem recht beschränkten Gebiet der Zusammensetzung der Lösung die festen Lithiumchromate beständig sind. Als wesentliche Änderung

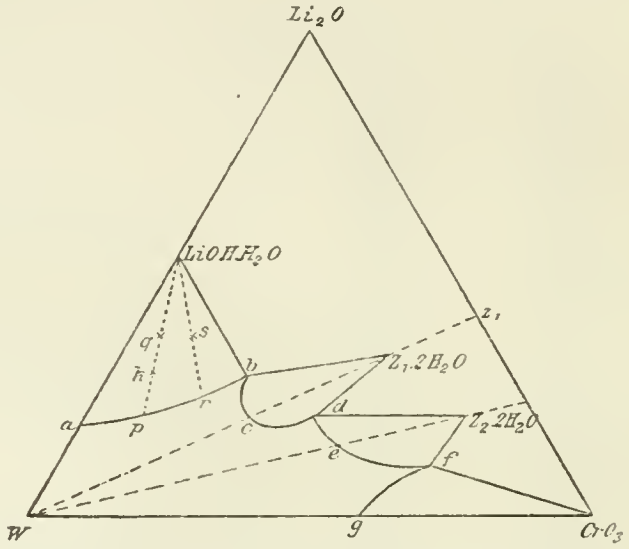


Fig. 14. System $Li_2O - CrO_3 - H_2O$ bei 30°; $Z_1 = Li_2CrO_4$, $Z_2 = Li_2Cr_2O_7$. (Der Maßstab ist der Deutlichkeit halber verzerrt.)

nach höheren Temperaturen ist nur das Auftreten der wasserfreien Salze zu erwarten.

Lithiumchromat-2-Hydrat $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$. Die Zusammensetzung der Grenzlösungen, aus denen sich das neutrale Chromat bei 30° abscheidet, ist in der Tabelle S. 329 neben b und d angegeben. Zur Darstellung läßt man am zweckmäßigsten eine Lösung von 1 Mol Li_2O und 1 Mol CrO_3 kristallisieren oder neutralisiert Chromsäurelösung mit Li_2CO_3 und konzentriert[767]). $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ kristallisiert in pomeranzengelben (rotbraunen) rhombischen Prismen (vom Achsenverhältnis a : b : c = 0,662 : 1 : 0,4663 nach Rammelsberg[767])). Es zerfließt an der Luft, verwittert über Schwefelsäure[767]) und schmilzt bei etwa 185° (Mylius und Funk[977])). Es läßt sich unzersetzt umkristallisieren, da die Gerade WZ_1 (Fig. 14) die Kurve bd schneidet.

Wasserfreies Lithiumchromat ist wahrscheinlich isomorph mit Li_2SO_4 und Li_2SeO_4 (Retgers[937])).

Eine an $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ gesättigte Lösung enthält auf 100 g Wasser bei 18° nach Mylius und Funk[977]) 110,9 g Li_2CrO_4, bei 30° nach Schreinemakers[1040]) 99,94 g Li_2CrO_4. Demnach müßte die Löslichkeit mit der Temperatur abnehmen.

Die Dichte von Lithiumchromatlösungen bei 18° mit c Grammäquivalenten $^1/_2 Li_2CrO_4$ im Liter beträgt nach Heydweiller[1247]):

c =	0,0815	0,1629	0,4115	0,823	2,057	4,115
$d^{18°}/_{18°}$ =	1,00458	1,00902	1,02252	1,04437	1,10746	1,20659

Für die bei 18° gesättigte Lösung fanden Mylius und Funk[977] $d_{18°} = 1{,}574$.

Nach Tammann[910] wird die Tension des Wassers bei 100° durch Auflösen von a g Li_2CrO_4 in 100 g Wasser um b mm verringert:

a =	4,63	11,89	20,23	31,23	41,93	59,09
b =	11,5	29,2	53,6	90,0	131,2	205,2

Für den Brechungsexponenten des Natriumlichts (n_D) von Lithiumchromatlösungen mit c Grammäquivalenten ($^1/_2 Li_2CrO_4$) im Liter bei 18° (bezogen auf $n_0 = 1{,}33327$ für Wasser von 18°) hat Heydweiller[1289] die folgenden Werte ermittelt:

c =	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
$n_D(18°)$ =	1,33529	1,33727	1,34307	1,35251	1,37095	1,40612

Für das elektrische Äquivalentleitvermögen (λ) der Lösungen bei 18° fand Heydweiller[1217]:

c =	0,0815	0,1629	0,4115	0,823	2,057	4,115	g-Äqu./l
$\lambda_{18°}$ =	76,02	69,68	59,67	51,24	37,09	22,73	rez. Ohm.

Das Leitvermögen verdünnterer Lösungen haben Watkins und Jones[1383] bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und als molares (μ) berechnet:

v =	8	16	32	128	512	1024	2048	l/Mol
$\mu_{0°}$ =	80	88	96	108	113	115	122	rez. Ohm
$\mu_{15°}$ =	120	132	146	165	175	177	179	„
$\mu_{25°}$ =	149	164	181	206	219	220	223	„
$\mu_{35°}$ =	180	200	219	252	265	267	268	„

Lithiumbichromat-2-Hydrat $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ scheidet sich aus allen Lösungen ab, deren Zusammensetzung (bei 30°) zwischen den Punkten d und f der Tab. S. 329 (Fig. 14) liegt. Zu seiner Darstellung wird zweckmäßig eine Lösung von 1 Mol Li_2O mit 2 Molen CrO_3 zur Kristallisation gebracht, weil sich bei anderer Zusammensetzung den Endfraktionen mehr oder weniger $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$ oder CrO_3 beimengen muß. Es bildet braunschwarze bis schwarze, zerfließliche Kristalle[767, 843], läßt sich aus Wasser umkristallisieren. Bei 30° lösen 100 g Wasser 130,4 g $Li_2Cr_2O_7$ (Schreinemakers[1040]).

Natriumchromate.

Während früher für alle technischen Zwecke nur die Kaliumchromate (insbesondere $K_2Cr_2O_7$) zur Anwendung kamen, treten neuerdings die Natriumchromate sehr in den Vordergrund, die vor jenen den Vorzug größerer Billigkeit, erheblich größerer Löslichkeit sowie höheren Chromatgehalts besitzen.

Natrium bildet mit Chromsäure nicht nur die auch bei K, Rb, Cs, NH_4 vorhandenen Verbindungen: Mono-, Di-, Tri- und Tetrachromat, sondern außerdem noch ein „basisches" Natriumchromat $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$, das auch als Salz einer vierbasischen Chromsäure $CrO(OH)_4$ betrachtet werden kann. Auch durch ihre ausgeprägte Fähigkeit zur Hydratbildung sind die Natriumchromate von den übrigen Alkalichromaten unterschieden.

In Gegenwart von Wasser — also im ternären System $Na_2O - CrO_3 - H_2O$ — ist wegen der zahlreichen Hydrate die Anzahl der möglichen

festen Stoffe, die neben Lösung auftreten können, verhältnismäßig groß, doch ist es bisher noch nicht möglich, für alle Temperaturen und alle Konzentrationsverhältnisse die dazu gehörigen festen Phasen — also deren Existenzgebiete — anzugeben, weil bisher nur für 30° eine vollständige Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse von Schreinemakers[1040]) vorliegt.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen, die mit den angeführten Bodenkörpern im Gleichgewicht sind.

Isotherme für 30° im System $Na_2O - CrO_3 - H_2O$ nach Schreinemakers[1040]) (gekürzt), vgl. Fig. 15.

Punkte der Fig. 15	Gehalt der gesättigten Lösung		Bodenkörper
	Proz. CrO_3	Proz. Na_2O	
a	0	42,0	$NaOH \cdot H_2O$
b	2,00	41,44	$NaOH \cdot H_2O + Na_2CrO_4$
	2,91	37,50	Na_2CrO_4 [$= Z_1$]
	4,23	35,51	,,
	6,64	32,34	,,
	10,21	29,70	,,
	15,19	27,06	,, (instab. Gleichgew.)
c	10,22	29,39	$Na_2CrO_4 + Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$
	8,93	28,49	$Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$ [$= Z_{1/2} \cdot 13H_2O$]
	8,62	26,91	,,
	10,74	25,55	,,
	13,12	23,91	,,
	17,73	23,13	,,
	18,44	22,86	,,
e	19,26	22,98	$Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O + Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$
	17,84	24,21	$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ [$Z_1 \cdot 4H_2O$] inst. Glgew.
	20,06	22,03	,,
	22,20	20,67	,,
g	28,82	17,88	,,
	38,93	16,30	,,
h	48,70	16,49	$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O + Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
	50,68	15,72	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ [$= Z_2 \cdot 2H_2O$]
	55,09	14,44	,,
	58,08	13,89	,,
	64,24	13,67	,,
k	66,13	13,70	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O + Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$
	65,98	14,15	$Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$ [$= Z_3 \cdot H_2O$] inst. Glgew.
	67,37	12,52	,,
l	68,46	10,95	$Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O + Na_2Cr_4O_{13} \cdot 4H_2O$
	66,88	9,85	$Na_2Cr_4O_{13} \cdot 4H_2O$ [$= Z_4 \cdot 4H_2O$]
m	—	—	—
	65,72	6,31	CrO_3
	64,48	4,51	,,
o	62,28	—	,,

Diese Zahlen sind zeichnerisch in Fig. 15 dargestellt, welche Auskunft gibt über die auftretenden Produkte, wenn die drei Komponenten in beliebigem Mengenverhältnis zusammengebracht werden.

Alle Systeme, deren Zusammensetzung durch einen Punkt des Feldes W a b c f e g h i k l m o dargestellt werden, entsprechen ungesättigten Lösungen, alle übrigen weisen neben gesättigten Lösungen feste Stoffe auf; die Grenzlinie selbst stellt die gesättigten Lösungen dar.

Setzt man zu der an $NaOH \cdot H_2O$ gesättigten Lösung a Chromtrioxyd, so kommt man sehr bald an den Punkt b, wo neben $NaOH \cdot H_2O$ festes Na_2CrO_4 auftritt; dieses bleibt bis c stabil, doch kann es (instabil) auch noch

auf cd neben chromsäurereicheren Lösungen bestehen. Bei Zusatz von CrO_3 zu Lösung c tritt als neuer fester Stoff das basische $Na_4CrO_5 \cdot 13\ H_2O$ auf, das über f bis e Bodenkörper bleibt (s. weiter unten); sodann wird bei weiterer Vermehrung der Chromsäurekonzentration wieder Na_2CrO_4 Bodenkörper, jetzt jedoch in Form von 4-Hydrat, dessen Löslichkeit in reinem Wasser durch g bezeichnet wird. Ebenso wie das Anhydrid auf cd kann das 4-Hydrat im Gebiete von ed instabil auftreten.

Bei weiterem Zusatz von CrO_3 zur Lösung h (in Gegenwart von $Na_2CrO_4 \cdot 4\ H_2O$) wird dieses in $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\ H_2O$ verwandelt, das bis k Bodenkörper bleibt; i ist die reine gesättigte Lösung von $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. In k tritt sodann das Trichromat $Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$ als neuer fester Stoff auf, der nur das enge Existenzgebiet bis l besitzt. Von l bis m ist das Tetrachromat $Na_2Cr_4O_{13} \cdot 4\ H_2O$ Bodenkörper, doch ist m nicht direkt bestimmt, sondern

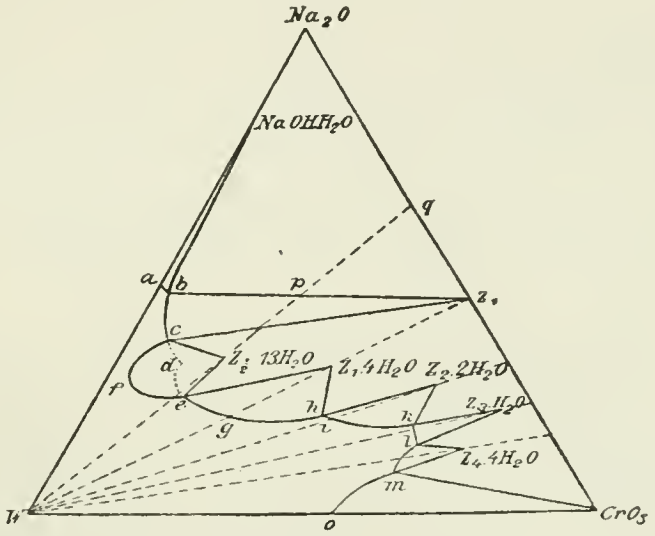


Fig. 15.

System $Na_2O - CrO_3 - H_2O$ bei 30°.

$Z_{1/2} = Na_4CrO_5$ $Z_1 = Na_2CrO_4$ $Z_2 = Na_2Cr_2O_7$
$Z_3 = Na_2Cr_3O_{10}$ $Z_4 = Na_2Cr_4O_{13}$.

nur als Schnittpunkt der von l und o ausgehenden Kurven bekannt; auf om ist CrO_3 Bodenkörper.

Die Sektoren bcZ_1, $cfeZ_{1/2} \cdot 13\ H_2O$, $eghZ_1 \cdot 4\ H_2O$ usw. stellen alle Komplexe dar, die neben Lösung nur eine feste Phase (Z_1 usw.) aufweisen.

Höchst auffällig ist die Reihenfolge, nach der sich neutrales und basisches Natriumchromat aus den Lösungen abscheiden. Während im allgemeinen mit zunehmendem Säuregehalt der Lösung auch der Säuregehalt des mit der Lösung im Gleichgewichte befindlichen Stoffes (allerdings diskontinuierlich) zunimmt, liegt hier in c der Fall vor, daß bei Zusatz von CrO_3 zu der an Na_2CrO_4 gesättigten Lösung Umwandlung des Bodenkörpers in das basischere $Na_4CrO_5 \cdot 13\ H_2O$ stattfindet, während umgekehrt aus einer an $Na_4CrO_5 \cdot 13\ H_2O$ gesättigten Lösung bei Zusatz von NaOH sich Na_2CrO_4, ein saureres Salz also, bildet. Eine weitere Anomalie des Systems liegt darin, daß bei derselben Temperatur Anhydrid und 4-Hydrat von Na_2CrO_4 existenzfähig sind, was sonst nur in Umwandlungspunkten vorkommt. Bedingt wird diese Erscheinung dadurch, daß der Umwandlungspunkt von 4-Hydrat in Anhydrid (65°) durch überschüssiges Natriumhydroxyd herab-

gedrückt wird, so daß schließlich bei einer gewissen Konzentration an NaOH auch bei 30° das 4-Hydrat nicht mehr existenzfähig ist. Würde nicht zwischen dem Anhydrid und dem 4-Hydrat das $Na_4CrO_5 . 13\ H_2O$ auftreten, so müßten die Gleichgewichtslinien bc und hge sich bis zum Schnitt in d fortsetzen, wie in der Fig. 15 punktiert gezeichnet ist; in d wäre dann bei 30° Na_2CrO_4 und dessen 4-Hydrat neben Lösung beständig (Umwandlungspunkt 4-Hydrat → Anhydrid in einer Natronlauge bestimmter Konzentration.)

Die geschilderten Gleichgewichtsverhältnisse erleiden mit der Temperatur ganz erhebliche Verschiebungen, weil einerseits mit abnehmender Temperatur wasserreichere, mit zunehmender wasserärmere Salze auftreten, andererseits oberhalb bestimmter Temperaturen nachgewiesenermaßen $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$ sowie $Na_2Cr_3O_{10}$ verschwinden. An Hand der weiter mitgeteilten Löslichkeitstabellen und Existenzgebiete der verschiedenen Stoffe läßt sich nun wohl die Verschiebung der Gleichgewichte mit der Temperatur qualitativ beurteilen, zu quantitativen Angaben reicht das vorhandene Material jedoch nicht aus.

Natriummonochromat wird technisch in großem Maßstabe unmittelbar aus dem durch Aufschluß der Chromerze gewonnenen $Na_2Cr_2O_7$ bereitet (vgl. S. 297). Die für das Laboratorium geeigneten Verfahren sind deswegen jetzt bedeutungslos. Ein ganz reines (von Kalisalz und Sulfat freies) Natriumchromat kann durch Umkristallisieren nicht erhalten werden; man stellt es aus sorgfältig gereinigtem Natriumbichromat durch fast völlige Neutralisation mit reinem Natriumcarbonat und Kristallisation der Lösung her[1212]).

Aus seinen Lösungen kristallisiert Natriumchromat je nach der Temperatur als 10-, 6-, 4-Hydrat oder als Anhydrid*). Auch aus Lösungen, die Na_2O und CrO_3 nicht im Verhältnis 1 : 1 enthalten, kann man normales Chromat erhalten, sofern gewisse Grenzverhältnisse (bei 30° Intervall bc und eh von Fig. 15 und Tab. S. 332) nicht überschritten werden; allerdings liegt auch dann noch die Gefahr vor, daß bei weitgehender Konzentration sich andere Produkte dem reinen Chromat beimengen.

Das 10-Hydrat $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ entsteht aus seinen Lösungen bei allen Temperaturen unterhalb 19,52°. Es bildet zitronengelbe, monokline (tafelige) Kristalle, die mit $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ streng isomorph sind. Das Achsenverhältnis und der Neigungswinkel sind nach Brooke[637]) $a:b:c = 1{,}1127:1:1{,}2496$; $\beta = 72^0 17'$, nach Rosicky[1129]) 1,1038 : 1 : 1,2351, $\beta = 72^0 28'$. Seine optischen Eigenschaften sind von Wyrouboff[814, 853]) untersucht worden, der den wahren Winkel der optischen Achsen $2V = 83^0 56'$ für rotes, $82^0 20'$ für grünes Licht fand. In optischer Beziehung fehlt die Analogie mit $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$.

Die Dichte beträgt 1,483 nach Abbot[825]), 1,526 nach Rosicky[1129]).

$Na_2CrO_4 \cdot 10\ H_2O$ schmilzt bei 21° zu einer Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung — kongruenter Schmelzpunkt (Mylius und Funk[995])). Denselben Wert gibt Johnson[702]) an, Berthelot[842]) dagegen 23°.

Dieser Schmelzpunkt liegt jedoch bereits in einem Gebiet, wo das Hydrat nicht mehr stabil ist, da schon bei 19,525° (Wasserstoffskala) Umwandlung in 6-Hydrat — unter teilweiser Schmelzung — eintritt**). Dieser Umwand-

*) Abweichende Angaben siehe bei [665, 844, 937]).

**) Die früher von Richards und Churchill[990]) für den Umwandlungspunkt angegebene Zahl ist etwas zu hoch[1212]).

lungspunkt — inkongruenter Schmelzpunkt — ist als Fixpunkt in der Thermometrie sehr gut brauchbar; seine genaue Bestimmung für diesen Zweck ist von Richards und Kelley[1212]) beschrieben.

Bei der Umwandlung tritt unter einem Druck von 1 kg eine Kontraktion von 0,010 ccm für 1 g Salz ein (Hollmann nach Tammann[1017])); daher muß nach bekanntem Gesetz der Umwandlungspunkt durch Druck erniedrigt werden, was durch Tammann[1117]) bestätigt wurde:

p	1	400	600	1000	2300	3050 kg
t°	19,60°	18,50°	17,50°	14,90°	7,00°	0,00°
$\frac{dp}{dt}$	350	200	150	165	110	

Über Schmelz- und Hydrationswärme dieses Salzes s. S. 319, Löslichkeit S. 336.

Das 6-Hydrat $Na_2CrO_4 \cdot 6\,H_2O$ wurde erst neuerdings von Salkowski[1005]) aufgefunden. Es scheidet sich (stabil) aus den Natriumchromatlösungen zwischen 19,52 und 26,6° (genauer 25,90° der Wasserstoffskala, Richards und Kelley[1212])) ab; bei dieser Temperatur geht es in 4-Hydrat über. Es bildet tiefgelbe, tafelige, trikline Kristalle, die zu Drusen vereinigt sind, und wird in trockener Zimmerluft trübe. Seine Löslichkeit s. S. 336 und Fig. 16.

Das 4-Hydrat $Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$ wurde zuerst von Gernez[826]) aus übersättigten Lösungen erhalten. Stabil ist es neben Lösung zwischen 26,6° (25,90° nach Richards und Kelley[1212])) und 65° (62,8°), wo es in Anhydrid übergeht (Mylius und Funk[995])). Der labile Umwandlungspunkt $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O \rightarrow Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$ wurde von Richards und Kelley[1212]) sehr sorgfältig zu 19,986° (Wasserstoffskala) bestimmt; er kann gleichfalls als thermometrischer Fixpunkt benutzt werden. Das 4-Hydrat kristallisiert monoklin (Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}1119:1:1{,}0624$, Neigungswinkel $\beta = 105°\,4'$) in Nadeln und ist in optischer Beziehung bemerkenswert wegen einer höchst auffälligen „geneigten Dispersion" der optischen Achsen, deren scheinbarer Winkel in Luft $2E = 16°\,10'$ für rotes, 36°22′ für grünes Licht ist (Wyroubooff[844, 853, 870]); vgl. auch Retgers[937])). Über die Löslichkeit s. die Tab. S. 336.

Wasserfreies Natriumchromat Na_2CrO_4 scheidet sich oberhalb 65° (62,8° nach Richards und Kelley[1212])) aus seinen reinen Lösungen aus (Mylius und Funk[995])); enthält die Lösung noch andere Salze, so kann es schon bei viel tieferen Temperaturen auftreten (vgl. oben Schreinemakers Isotherme von 30°). Die Kristalle sind rhombisch-bipyramidal, vom Achsenverhältnis 0,4643:1:0,7971, demnach mit Na_2SO_4 isomorph (Traube[950])), während Retgers[937]) allerdings die Isomorphie bestreitet. Seine Dichte beträgt 2,710 bis 2,736 (Abbot[825])). Bildungs- und Lösungswärme s. S. 318. Das Tropfengewicht beim Schmelzpunkt (vgl. S. 348) beträgt nach Traube[946]) 328,2 mg.

Die Löslichkeit des Anhydrids und der verschiedenen Hydrate in Wasser ist in der folgenden Tabelle (S. 336) zusammengestellt.

100 g absoluter Metylalkohol lösen bei 25° 0,345 g Na_2CrO_4 (de Bruyn[949])); in Äthylalkohol ist es wenig löslich[639]).

Löslichkeit des Natriumchromats in Wasser.
H. = Hydrat, Smp. = Schmelzpunkt, Uwp. = Umwandlungspunkt.

t	g Na_2CrO_4 in 100 g H_2O	Bemerkungen	Autor
		$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$	
0°	31,69	10-Hydrat stabil	Mylius u. Funk[995]
+ 10°	50,0		
18,5°	71,5		
19,525°	79,2*)	Uwp. 10-H. → 6-H.	Richards u. Churchill[990]) Richards u. Kelley[1212])
21°	90,0	lab. Smp. von 10-H.	Mylius u. Funk[995])
		$Na_2CrO_4 \cdot 6H_2O$	
17,7°	77,5	6-H. labil	Salkowski[1005])
19,525°	79,2*)	Uwp. 10-H. → 6-H.	Richards u. Churchill[990]), Richards u. Kelley[1212])
21,2°	80,6	6-H. stabil	Salkowski[1005])
23,2°	82,7		
24,7°	84,3		
25,90°	86,1	Uwp. 6-H. → 4-H.	
19,986°	—	Lab. Uwp. 10-H. → 4-H.	Richards u. Kelley[1212])
		$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$	
25,6°	85,7	4-H. labil	Mylius u. Funk[995])
30,0°	87,38		Schreinemakers[1040])
31,5°	89,1	4-H. stabil	Mylius u. Funk[995])
36°	91,8		
40°	95,4		
45°	100,8		
49,5°	103,5		
54,5°	109,8		
59,5°	114,4		
62,8°	123,3	Uwp. 4-H. → Anhydr.	
		Na_2CrO_4	
70°	122,5	Anhydrid stabil	Mylius u. Funk[995])
80°	124,3		
100°	120,0		

*) Interpoliert.

Ein Teil dieser Zahlen ist in Fig. 16, S. 337 dargestellt.

Die Lösungen von Natriumchromat.

Für die Dichte von Natriumchromatlösungen bei 18° fanden Jones und Bassett[1055]) sowie Heydweiller[1247]) folgende Werte:

Jones und Bassett			Heydweiller	
Mole Na_2CrO_4 im Liter	g Na_2CrO_4 in 100 g Lösung	d 18°	Mole Na_2CrO_4 im Liter	$d^{18}/_{18°}$
0,05	0,81	1,0075	0,0533	1,0077
0,10	1,60	1,0152	0,1000	1,0152
0,20	3,15	1,0287	0,2665	1,0375
0,30	4,67	1,0424	0,533	1,0737
0,40	6,14	1,0561	1,060	1,1442
0,50	7,59	1,0693	2,132	1,2758
0,60	8,98	1,0834		
0,80	11,69	1,1100		
1,00	14,28	1,1366		

Slotte[883]) gibt folgende Zahlen an:

Temp.	g Na_2CrO_4 in 100 g Lösung	$d^{t°}_{4°}$
17,4°	5,76	1,0576
17,1°	10,62	1,1125
20,7°	14,81	1,1644

Die Dichte der bei 18° an $Na_2CrO_4 \cdot 10\,H_2O$ gesättigten Lösung mit 38,1 Proz. Na_2CrO_4 fanden Mylius und Funk[977]) = 1,409.

Für die Oberflächenspannung α von Natriumchromatlösungen bei 30° haben Morgan und Schramm[1335]) folgende Werte bestimmt:

Proz. Na_2CrO_4	4,45	7,7	12,67	19,35	24,05	
α	71,64	72,18	73,35	74,96	76,48	Dynen/cm
Proz. Na_2CrO_4	29,96	34,91	39,96	43,47	45,25	
α	78,74	81,52	84,57	87,86	89,73	„
Proz. Na_2CrO_4	46,78	47,72	49,81	53,12		
α	91,26	92,68	95,36	97,46		„

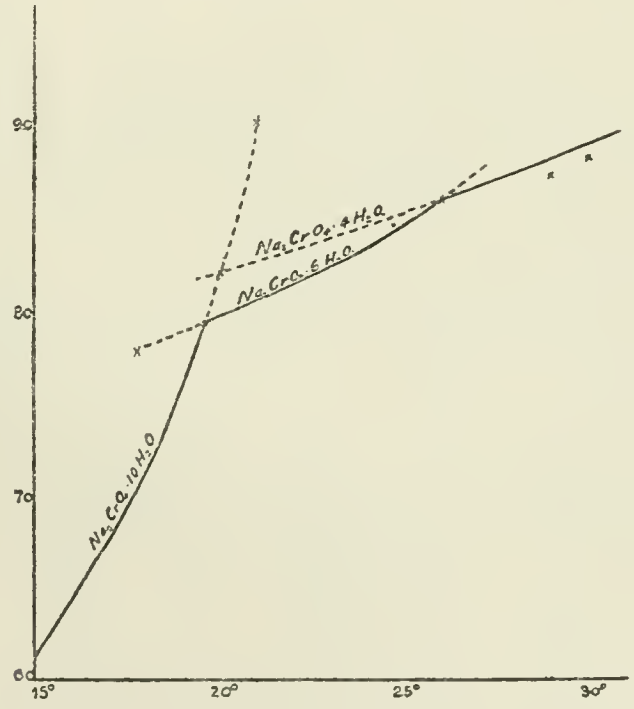


Fig. 16. Löslichkeit der Natriumchromathydrate.

Für die spezifische Wärme von Natriumchromatlösungen zwischen 21° und 52° fand Marignac[823])

1 Mol Na_2CrO_4	+ 25 Mole H_2O		0,7810 cal
1 „ „	+ 50 „ „		0,8560 „
1 „ „	+ 100 „ „		0,9134 „
1 „ „	+ 200 „ „		0,9511 „

Die Tensionsverminderungen b, die beim Auflösen von a g Na_2CrO_4 in 100 g Wasser bei 100° auftreten, sind von Tammann[910]) bestimmt worden:

a =	7,50	11,81	21,67	30,88	34,84	40,11	47,19	55,89	72,43 g
b =	13,3	21,4	39,9	61,6	71,5	83,9	102,2	124,0	159,3 mm Hg

Die Tension einer gesättigten Lösung bei 20° ist nach Lescoeur[899] 10,6 mm Hg.

Für die Gefrierpunkte von Natriumchromatlösungen fanden Jones und Basset[1055] folgende Werte:

Mol/l	Proz. Na_2CrO_4	Δ
0,1	1,60	— 0,450°
0,2	3,15	— 0,850°
0,3	4,67	— 1,230°
0,4	6,14	— 1,604°
0,5	7,59	— 1,960°
0,6	8,98	— 2,345°
0,8	11,69	— 3,063°
1,0	14,28	— 3,800°

Der kryohydratische Punkt liegt nach Zeltner[1257a] bei —4,9°.

Für das äquivalente Leitvermögen (λ) bei 18° von Lösungen mit c g-Äquivalenten $^1/_2 Na_2CrO_4$ im Liter liegen die folgenden Messungen von Heydweiller[1247] vor:

$c =$	0,1066	0,2132	0,533	1,066	2,132	4,264 g-Äq./l
$\lambda_{18°} =$	81,84	75,33	65,73	56,96	45,45	29,05 rez. Ohm

Bei einigen anderen Temperaturen haben Jones und Bassett[1055] sowie Watkins und Jones[1383] das Leitvermögen gemessen und als molekulares μ_v ausgedrückt; die in beiden Reihen bei 0° gefundenen Werte stimmen jedoch schlecht zueinander. Die ersten fanden bei 0°:

$v =$	1,00	1,25	2,00	2,50	3,33	5,00	10,00	20,00	∞ l/Mol
$\mu_v =$	57,6	61,4	73,6	77,3	81,0	85,3	95,3	103,4	127,7 rez. Ohm
$\frac{\mu_v}{\mu} =$	45,0	48,0	57,5	60,4	63,5	66,7	74,5	80,8	— Proz.

Natriumbichromat wird in großem Maßstabe technisch hergestellt, wie bereits S. 293 ff. geschildert ist; es kann von Kaliumsalzen und Sulfat durch mehrfaches Umkristallisieren weitgehend befreit werden (Richards und Kelley[1212]). Aus den reinen Bichromatlösungen kristallisiert je nach der Temperatur 2-Hydrat oder Anhydrid.

Das 2-Hydrat $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ wird aus allen Lösungen unter 83° erhalten (Mylius und Funk[990]). Die Existenzgrenzen bei 30° neben Lösungen mit überschüssigem NaOH oder CrO_3 sind durch die Punkte h und k der Tabelle S. 332 und Fig. 15 gegeben. Es bildet rote sechsseitige Säulen, die nach Siewerts[746] Messungen triklin, nach Münzig[917] monoklin sind. Wyrouboff[938] fand die Kristalle gleichfalls monoklin, bezeichnete aber im übrigen Münzigs Messungen als fehlerhaft und gab für das Achsenverhältnis und den Neigungswinkel folgende Werte an: $a : b : c = 0{,}5912 : 1 : 0{,}5698$, $\gamma = 85°5'$, Hauptbrechungsindizes für die D-Linie (gemessen von Dufet) $\alpha = 1{,}7510$, $\beta = 1{,}6994$, $\gamma = 1{,}6610$, wahrer Winkel der optischen Achsen $2V = 83°54'$. Die Dichte des Salzes beträgt bei 13° 2,5246 (Stanley[898]).

Das Anhydrid $Na_2Cr_2O_7$ erhält man durch Entwässern des Hydrats und direkt aus allen Lösungen oberhalb 83° (Mylius und Funk[995]); es ist sehr zerfließlich, schmilzt bei 320° (Stanley[898]) und zersetzt sich bei 400° unter Sauerstoffentwicklung. Das Tropfengewicht der Schmelze (vgl. S. 348) beträgt nach Traube[946] 262,0 mg.

Löslichkeit von Natriumbichromat in Wasser.

Direkt von Mylius u. Funk[995]) gefundene Werte			Von Meyerhoffer (Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 357) interpolierte Werte	
t	g $Na_2Cr_2O_7$ auf 100 g Wasser		t	g $Na_2Cr_2O_7$ auf 100 g Wasser
		$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$.		
0°	163,0	2-Hydrat stabil	10°	170
17°	176,1		20°	180
34,5°	206,6		30°	197
52°	253,2		40°	220
72°	331,8		50°	248
81°	394,5		60°	283
83°	417 (geradl. extrap.)	Umwandlungspunkt 2-Hydr. → Anhydr.	70°	323
			80°	386
		$Na_2Cr_2O_7$.		
93°	432	Anhydrid stabil		
98°	433			

Die Löslichkeit des $Na_2Cr_2O_7$ ist auch von Stanley[898]) ermittelt worden; seine Zahlen „Teile Salz in 100 Teilen Lösung" drücken vermutlich g $Na_2Cr_2O_7$ in 100 ccm Lösung aus. $Na_2Cr_2O_7$ ist nach Reinitzer[1292]) auch in absolutem Alkohol erheblich löslich; diese Lösung zersetzt sich aber schnell.

Die Lösungen von Natriumbichromat.

Für die Dichte der Lösungen liegen folgende Messungen vor:

Jones und Bassett[1055])			Stanley[898])	
Mol/l	Proz. $Na_2Cr_2O_7$	d 18°	Proz. $Na_2Cr_2O_7$	d (ohne Temperaturangabe)
0,05	1,31	1,0096	1	1,007
0,1	2,59	1,0190	5	1,035
0,20	5,09	1,0377	10	1,071
0,30	7,50	1,0568	15	1,105
0,40	9,83	1,0756	20	1,141
0,60	14,26	1,1122	25	1,171
0,80	18,40	1,1491	30	1,208
1,00	22,31	1,1849	35	1,245
1,25	26,90	1,2285	40	1,280
			45	1,313
			50	1,343

Für die Gefrierpunkte von Natriumbichromatlösungen fanden Jones und Bassett[1055]):

Mol/l	Proz.	Gefrierpunkt
0,1	2,59	— 0,490°
0,2	5,09	— 0,946°
0,3	7,50	— 1,400°
0,4	9,83	— 1,872°

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist nach Stanley[898]) 139°.

Für das molare elektrische Leitvermögen (μ) von Natriumbichromatlösungen bei 25° fand Walden[916]):

$v =$	64	128	256	512	1024	2048	4096 l/Mol
$\mu_{25°} =$	203	206	207	207	209	211	219 rez. Ohms

Der auffallend geringe Anstieg des Leitvermögens bei den mittleren Verdünnungen erklärt sich, wie oben (S. 307) dargelegt wurde, durch den Einfluß der Depolymerisation $Cr_2O_7'' \rightarrow 2\,HCrO_4'$, der langsamer wandernde einwertige Ionen an die Stelle der zweiwertigen bringt und so der zunehmenden Ionisation entgegenwirkt.

Bei anderen Temperaturen ist das molare Leitvermögen von Jones und Bassett[1055]) (0°) sowie von Watkins und Jones[1383]) (0° bis 35°) gemessen worden:

$v =$	2,5	3,33	5	10	20 l/Mol
$\mu_{0°} =$	86,9	91,4	94,9	101,3	107,5 rez. Ohm
$\mu/\mu_\infty =$	65,0	68,2	71,0	75,7	80,5 Proz.

$v =$	8	16	32	128	512 l/Mol
$\mu_{0°} =$	98	103	108	114	113 rez. Ohm
$\mu_{15°} =$	146	153	158	169	169 „ „
$\mu_{25°} =$	—	188	195	208	207 „ „
$\mu_{35°} =$	—	225	234	249	250 „ „

Natriumtrichromat $Na_2Cr_3O_{10} \cdot H_2O$ wurde zuerst von Stanley[898]) beschrieben, allerdings irrtümlich als wasserfrei. Zu seiner Darstellung wird am zweckmäßigsten eine Lösung von 1 Mol Na_2O und 3 Molen CrO_3 ($1\,Na_2Cr_2O_7 + 1\,CrO_3$) zur Kristallisation gebracht. Auch aus Lösungen, die an Na_2O oder CrO_3 reicher sind, scheidet sich bei 30° Natriumtrichromat-1-Hydrat ab, sofern sich die Konzentrationen innerhalb der durch die Punkte k und l (Tabelle S. 332, Fig. 15) gegebenen (sehr engen!) Grenzen halten (Schreinemakers[1040])). Das Salz kristallisiert in langen, sehr zerfließlichen Prismen, die ihr Wasser über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, sonst erst über 100° verlieren. Im Gegensatz zu allen anderen Trichromaten ist dieses Salz unzersetzt löslich, und zwar lösen 100 g Wasser bei 0° 400,6, bei 15° 411,3, bei 55° 477,4 und bei 99° 603,3 g $Na_2Cr_3O_{10}$ (Mylius und Funk[995])).

Natriumtetrachromat $Na_2Cr_4O_{13} \cdot 4H_2O$ wurde von Mylius und Funk[995]) aufgefunden und beschrieben. Es wird dargestellt aus Lösungen von 1 Mol Na_2O und 4 Molen CrO_3 durch Einengen über Schwefelsäure; die Grenzen der Lösungen, neben denen es bei 30° auftreten kann, sind durch die Punkte l und m (Tabelle S. 332, Fig. 15) gegeben (Schreinemakers[1040])). Das Salz bildet dunkelgranatrote rhombische Tafeln oder dünne Kristallblätter (bei CrO_3-Überschuß); es ist nur bis gegen 40° stabil, bei welcher Temperatur es — etwa unter Abscheidung von CrO_3 — völlig zerfällt (inkongruenter Schmelzpunkt).

Für die Löslichkeit des bemerkenswerterweise unzersetzt löslichen Salzes fanden Mylius und Funk[995]) bei 0° 269,9, bei 16° 283,3, bei 22° 316,8 g $Na_2Cr_4O_{13}$ auf 100 g Wasser.

Basisches Natriumchromat $Na_4CrO_5 \cdot 13H_2O$ wurde von Mylius und Funk[995]) entdeckt und näher beschrieben. Sie stellten das Salz dar durch Zusatz gesättigter Natriumhydroxydlösung zu konzentrierter Natriumchromatlösung. Die Konzentrationsgrenzen der Lösungen, aus denen sich bei 30° das basische Salz abscheiden kann, sind gegeben durch die Punkte c und e von Schreinemakers (Tabelle S. 332 und Fig. 15), Am zweckmäßigsten dürfte es demnach sein, zur Gewinnung dieser Verbindung eine Lösung von $2Na_2O$ und $1CrO_3$ zu konzentrieren. Besonders beachtenswert ist, daß durch sehr großen Überschuß von NaOH Bildung von wasserfreiem normalen Chromat erfolgen kann.

Das basische Natriumchromat bildet große, schwefelgelbe, rhomboedrische Kristalle, die an der Luft unter Aufnahme von CO_2 zerfließen. Sie schmelzen bei etwa 50° unter Abscheidung von Na_2CrO_4; auch unterhalb 0° scheinen sie nicht existenzfähig zu sein. Von 0° bis etwa 40° sind sie unzersetzt in Wasser löslich, wie die folgenden Bestimmungen von Mylius und Funk[995]) (bei 30° von Schreinemakers[1040])) zeigen:

t =	0°	10°	20,5°	27,7°	30°	35°	37°	
	51,22	55,22	61,42	66,92	70,37	78,86	82,24	g Na_4CrO_5/100 g H_2O

Kaliumchromate.

Von allen Chromaten waren die des Kaliums lange Zeit praktisch die wichtigsten, und deswegen sind wir über sie auch am besten unterrichtet. Neuerdings wird ihre technische Bedeutung allerdings durch die Natriumchromate zurückgedrängt.

Es existieren vier Kaliumsalze der Chromsäure:

Kaliummonochromat K_2CrO_4,
Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$,
Kaliumtrichromat $K_2Cr_3O_{10}$,
Kaliumtetrachromat $K_2Cr_4O_{13}$;

alle sind nur wasserfrei bekannt. Unmittelbar aus K_2O und CrO_3 durch Zusammenschmelzen lassen sich nur die beiden erstgenannten darstellen, weil chromsäurereichere Gemische als $K_2Cr_2O_7$ beim Schmelzen sich zersetzen (vgl. S. 360).

Die Bildungsverhältnisse der Kaliumchromate aus wässerigen Lösungen sind durch die eingehenden Untersuchungen von Schreinemakers[1040]) und Koppel und Blumenthal[1096]) über das System K_2O—CrO_3—H_2O genau bekannt. Es handelte sich bei diesen Untersuchungen darum, zunächst bei konstanter Temperatur die Existenzgrenzen der festen Chromate neben Lösungen wechselnder Zusammensetzung festzustellen, sodann die Änderungen dieser Grenzen mit der Temperatur zu bestimmen und schließlich die oberen und unteren Temperaturgrenzen aufzufinden, bei denen überhaupt noch Lösungen neben festen Chromaten auftreten können.

Nach der Phasenregel ist in einem System dreier Komponenten, falls neben Dampf nur eine feste und eine flüssige Phase vorhanden ist, bei konstanter Temperatur noch eine Änderung der Zusammensetzung der Lösung innerhalb gewisser Grenzen möglich. Die Lösung hat aber unab-

änderliche Zusammensetzung, wenn zwei feste Stoffe vorhanden sind. Auf dieser Basis ließen sich also durch systematische Löslichkeits-Gleichgewichtsbestimmungen die Existenzgrenzen der Chromate genau in ihrer Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur der Lösungen ermitteln, womit ganz erschöpfend die Frage beantwortet wurde, welches Chromat sich ausscheidet, wenn bei gegebener Temperatur gegebene Mengen der Komponenten K_2O, CrO_3, H_2O zusammengebracht werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der oben genannten Autoren sind in abgekürzter Form in den folgenden Tabellen wiedergegeben und in den Figuren 17, 18, 19, 20 und 21 graphisch dargestellt.

Die Isothermen im System $K_2O - CrO_3 - H_2O$.

Punkte der Figuren 17, 18, 19	Zusammensetzung der gesättigten Lösungen, die mit den Bodenkörpern im Gleichgewicht sind								Bodenkörper
	30° Schreinemakers		30° Koppel u. Blumenthal		60° Koppel u. Blumenthal		0° Koppel u. Blumenthal		
	100 g der gesättigten Lösung enthalten								
	g K_2O	g CrO_3	g K_2O	g CrO_3	g K_2O	g CrO_3	g K_2O	g CrO_3	
P	47	—	46,8	—	etwa 50	—	31,18	—	$KOH \cdot x H_2O$ *)
	34,6	0,18	26,89	0,94	32,98	0,53	26,06	0,54	K_2CrO_4
	26,6	1,35	22,25	3,06	21,05	9,15	19,31	4,27	,,
	22,97	2,94	19,52	6,99	20,70	8,99	17,73	5,50	,,
	20,58	5,60	18,65	13,72	20,25	14,43	17,06	11,77	,,
	19,77	9,12	18,60	17,00	20,32	16,56	17,18	11,91	,,
	19,41	12,25	18,70	17,03	—	—	—	—	,,
	19,22	15,41	—	—	—	—	—	—	,,
B	19,07	20,29	19,12	20,30	20,70	21,97	17,62	18,71	,, **)
C	19,17	20,67	19,35	21,00	20,61	23,61	17,73	19,03	$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
	17,30	19,10	15,04	16,85	14,53	20,82	10,90	11,93	$K_2Cr_2O_7$
	14,02	16,14	14,77	16,51	13,36	20,98	8,07	8,93	,,
	7,88	11,35	12,28	14,57	—	—	1,87	3,13	,,
	—	—	11,20	13,11	—	—	—	—	,,
D	4,91	10,43	4,98	10,48	10,01	21,24	1,41	3,00	,, ***)
	3,41	17,93	3,07	19,34	8,39	26,95	0,78	22,38	,,
	3,12	21,96	2,42	28,21	7,65	31,49	1,02	38,83	,,
	2,51	37,14	2,35	33,77	7,54	32,92	1,22	41,70	,,
	3,01	43,51	2,30	40,41	6,86	39,64	1,33	42,16	,,
E	3,25	44,46	2,50	44,50	7,06	49,84	1,47	42,99	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
	2,82	46,37	—	—	6,51	50,40	1,25	44,52	$K_2Cr_3O_{10}$
	2,67	47,65	—	—	5,33	52,70	1,27	44,95	,,
	—	—	—	—	5,06	53,42	1,18	45,84	,,
	—	—	—	—	5,30	53,70	1,17	46,84	,,
F	2,25	49,73	2,25	49,95	5,01	54,09	1,37	47,40	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{13}$
	1,36	53,21	—	—	2,95	55,43	1,35	51,66	$K_2Cr_4O_{13}$
	0,87	55,83	1,35	53,39	2,50	58,05	1,08	55,63	,,
	0,80	62,55	—	—	2,00	60,69	0,96	57,63	,,
	—	—	—	—	1,57	62,57	0,91	59,87	,,
G	0,56	63,14	0,69	62,81	1,27	65,77	0,64	61,80	$K_2Cr_4O_{13} + CrO_3$
H	—	62,28	—	62,52	—	65,12	—	61,54	CrO_3

*) Bei 0° $KOH \cdot 4H_2O$; bei 30° $KOH \cdot 2H_2O$; bei 60° $KOH \cdot H_2O$.
**) Löslichkeit von reinem K_2CrO_4.
***) Löslichkeit von reinem $K_2Cr_2O_7$.

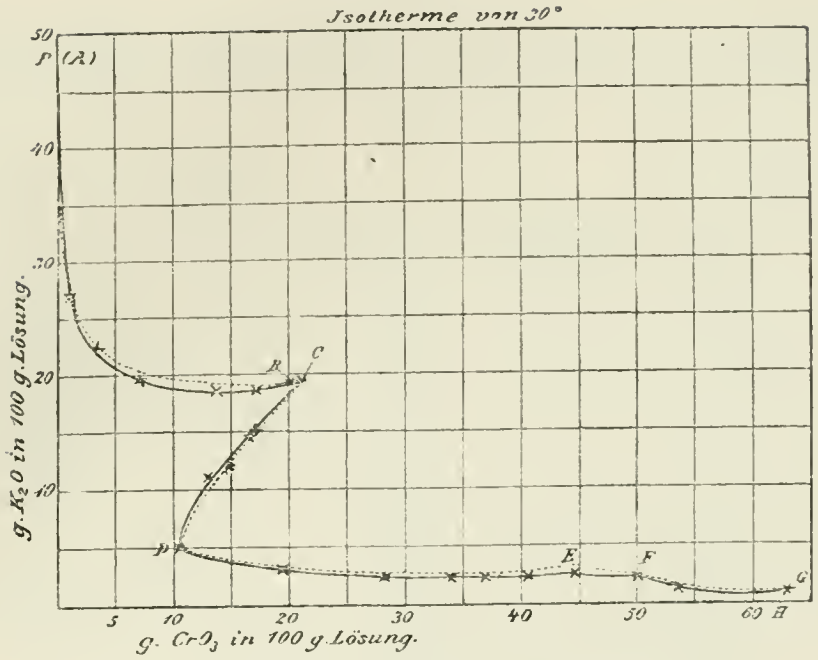


Fig. 17. Löslichkeit der Kaliumchromate bei 30°.

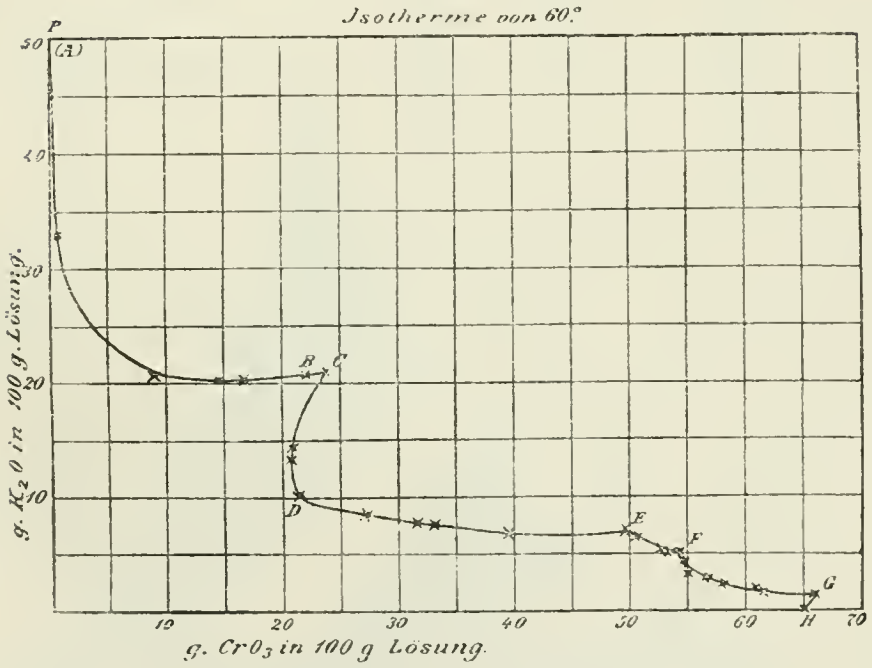


Fig. 18. Löslichkeit der Kaliumchromate bei 60°.

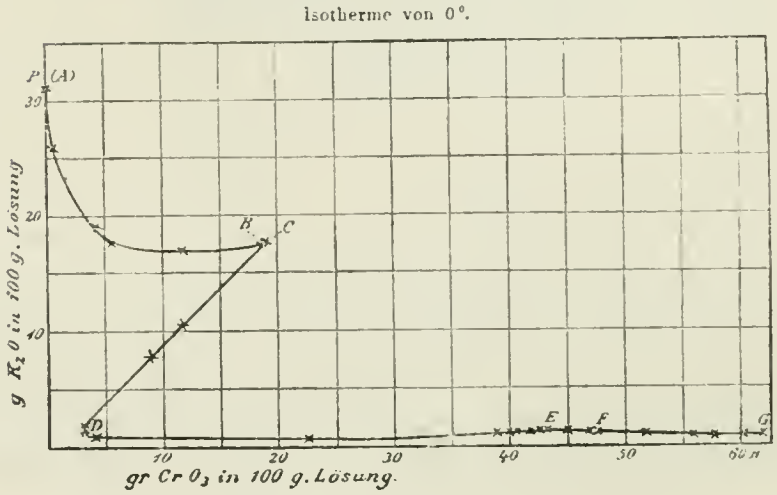


Fig. 19. Löslichkeit der Kaliumchromate bei 0°.

Kryohydratische Punkte im System $K_2O - CrO_3 - H_2O$.

Punkte der Fig. 20	Gefrierpunkt = Temp. des Gleichgew. der Lösungen mit Eis	100 g Lösung enthalten		Bodenkörper, die mit den Lösungen und Eis im Gleichgewicht sind
		g K_2O	g CrO_3	
	-25^0	20,0	5,70	K_2CrO_4
	-13^0	17,52	13,89	„
B	$-11,37^0$	17,12	18,18	K_2CrO_4 (Kryop. reiner K_2CrO_4-Lsg.)
C	$-11,50^0$	17,18	18,11	$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
	$-5,00^0$	8,27	8,01	$K_2Cr_2O_7$
D	$-0,63^0$	1,38	2,93	$K_2Cr_2O_7$ (Kryop. reiner $K_2Cr_2O_7$-Lsg.)
	$-1,78^0$	—	6,81	$K_2Cr_2O_7$
	$-5,5^0$	—	16,05	„
	$-6,43^0$	0,48	17,25	„
	$-10,25^0$	0,45	23,63	„
	$-13,22^0$	—	27,26	„
	$-13,25^0$	—	27,07	„
	$-14,50^0$	—	28,85	„
	$-22,10^0$	—	35,94	„
	$-22,11^0$	0,47	36,14	„
	$-26,77^0$	0,88	39,85	„
E	$-30,00^0$	1,18	42,51	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
	$-34,01^0$	0,95	43,45	$K_2Cr_3O_{10}$
F	$-39,00^0$	0,79	45,69	$K_2Cr_3O_{10} + K_2Cr_4O_{13}$
	-49^0	—	49,11	$K_2Cr_4O_{13}$
	$-61,5^0$	0,61	53,57	„

Siedepunkte im System $K_2O - CrO_3 - H_2O$.

Punkte der Fig. 21	Siedepunkt	100 g Lösung enthalten		Bodenkörper, die mit den siedenden Lösungen im Gleichgewicht sind
		g K_2O	g CrO_3	
	109^0	30,01	11,92	K_2CrO_4
B_0	$105,8^0$	23,8	25,3	K_2CrO_4
C_0	$100,8^0$	24,3	30,5	$K_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$
D_0	$104,8^0$	16,4	35,6	$K_2Cr_2O_7$
E_0	$114,0^0$	16,8	59,2	$K_2Cr_2O_7 + K_2Cr_3O_{10}$
H_0	$127,0^0$	—	71,2	CrO_3

Die Isothermen Fig. 17, 18, 19 zeigen alle übereinstimmenden Charakter. Die zu den einzelnen Zweigen gehörenden Bodenkörper ergeben sich aus der ersten und letzten Spalte der Tabellen. Zu bemerken ist nur noch, daß der Punkt P, wo $KOH \cdot xH_2O$ Bodenkörper ist, überall als fast zusammenfallend angenommen wurde mit einem Punkte A, wo $KOH \cdot xH_2O$ neben K_2CrO_4 Bodenkörper ist, der aber experimentell nirgends bestimmt werden konnte und sicher in der Nähe von P liegt.

Für die graphische Darstellung der kryohydratischen Punkte Fig. 20 wurde die Temperaturachse senkrecht gestellt und der Chromsäuregehalt der Lösungen auf das rechte, der K_2O-Gehalt auf das linke Zeichenfeld aufgetragen. (Der Maßstab links ist aus praktischen Gründen 2,5mal so groß gewählt wie rechts.) Auch hier ergibt sich die Bedeutung der Kurvenzüge aus der Tabelle. Punktiert ist auf der Zeichnung noch hinzugefügt die Gefrierpunktslinie OP der Kaliumhydroxydlösungen und OH der reinen Chromsäurelösungen.

Die angeführten Bestimmungen lassen sich zu einem Modell vereinigen,

welches die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems $K_2O - CrO_3 - H_2O$ vollständig überblicken läßt und dessen schematische Abbildung in Fig. 21 wiedergegeben ist*).

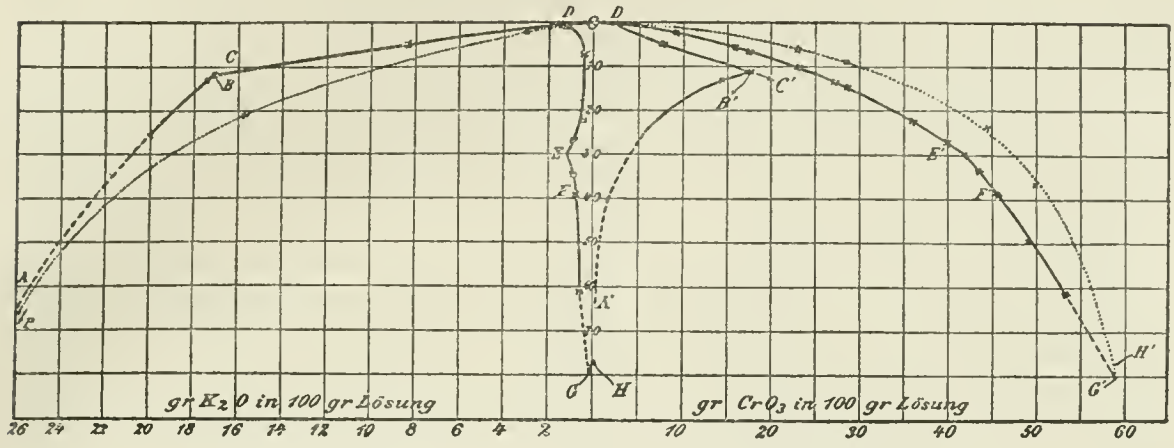


Fig. 20. Kryohydratische Punkte der Kaliumchromate.

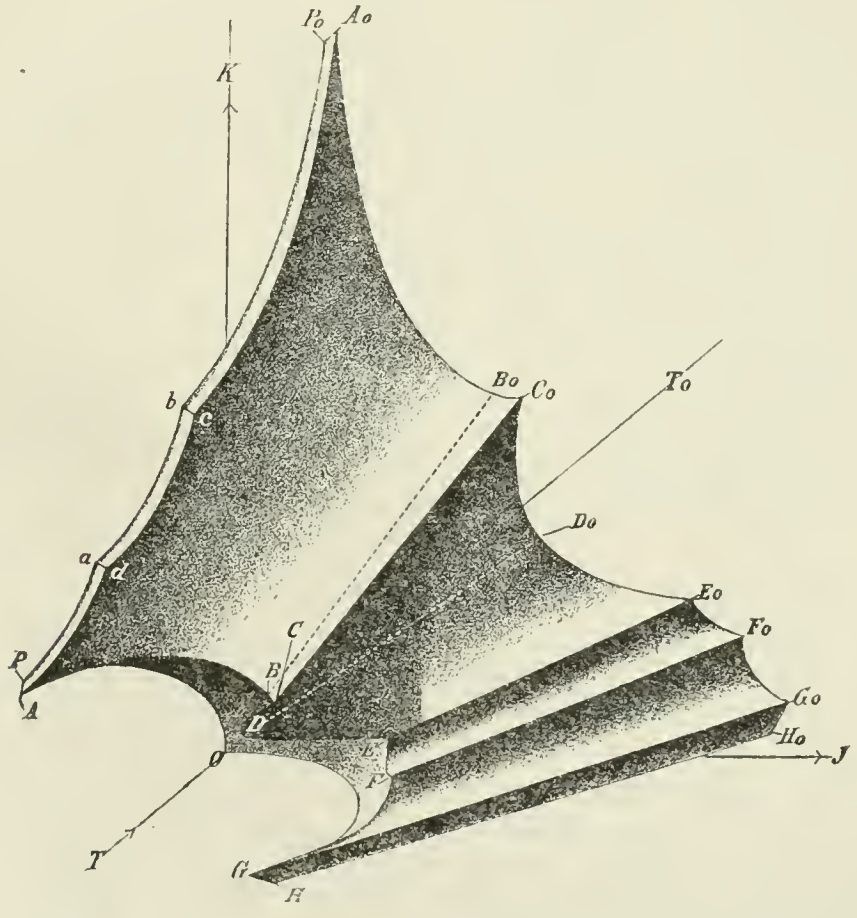


Fig. 21. Gleichgewichte im System $K_2O—CrO_3—H_2O$.

TOT_0 ist die Temperaturachse, OJ die K_2O-Achse, OK die CrO_3-Achse. Die Senkrechten auf TOJ stellen also die Chromsäuregehalte, die Senkrechten auf TOK die K_2O-Gehalte der Lösungen dar.

*) Eine maßstabgetreue Projektion dieses Modells, die für Interpolationen geeignet ist, findet sich in der Abhandlung von Koppel und Blumenthal[1096]).

Die Ebene TOK umfaßt alle Lösungen des binären Systems $K_2O - H_2O$. O ist der Gefrierpunkt des Wassers, OP die (nur zum Teil sichtbare) Gefrierpunktslinie der Kaliumhydroxydlösungen mit dem kryohydratischen Punkt P, PP_0 die Löslichkeitslinie von Kaliumhydroxyd, die nach älteren Bestimmungen aus drei Teilen (Pa, ab, bP_0) besteht, zu denen als Bodenkörper $KOH \cdot 4H_2O$, $KOH \cdot 2H_2O$ und $KOH \cdot H_2O$ (bis 140°; die Hydrate bei höherer Temperatur sind unbekannt) gehören.

In der Ebene TOJ des Modells sind alle Lösungen enthalten, die dem binären System $CrO_3 - H_2O$ entsprechen. OH ist die Gefrierlinie ungesättigter Chromtrioxydlösungen, mit dem kryohydratischen Punkt H, HH_0 die Löslichkeitslinie des Chromtrioxyds.

Das zwischen den Ebenen KOT und JOT liegende räumliche Gebilde stellt alle im ternären System $K_2O - CrO_3 - H_2O$ möglichen Lösungen dar. Alle Punkte innerhalb des Gebildes selbst entsprechen ungesättigten Lösungen; die Grenzflächen entsprechen den gesättigten Lösungen mit einem Bodenkörper, den divarianten Systemen, die Grenzkurven den Lösungen mit zwei Bodenkörpern, den monovarianten Systemen, und endlich die Schnittpunkte der Kurven den invarianten Systemen, wo also Lösung neben drei Bodenkörpern und Dampf vorhanden ist. Diese Angaben dürfen jedoch nicht ohne weiteres auf die Siedefläche und Siedelinien bezogen werden, weil hier die Veränderlichkeit des Systems nicht durch Auftreten neuer Bodenkörper, sondern durch die Bedingung: Dampfdruck = 760 mm, eingeschränkt wird. Auf den Siedelinien ist also nur je ein, in ihren Schnittpunkten sind zwei Bodenkörper vorhanden.

Zu den einzelnen Flächen der Modelldarstellung gehören die folgenden Bodenkörper:

Bezeichnung der Fläche:	Bodenkörper:
PAda	$KOH \cdot 4H_2O$
adcb	$KOH \cdot 2H_2O$
bcA_0P_0	$KOH \cdot H_2O$ (bis 143°, höher unbekannt)
$A_0cdABCC_0B_0$ *) . . .	K_2CrO_4
$C_0CDEE_0D_0$ **) . . .	$K_2Cr_2O_7$
E_0EFF_0	$K_2Cr_3O_{10}$
F_0FGG_0	$K_2Cr_4O_{13}$
G_0GHH_0	CrO_3
PABCDEFGHO . . .	Eis
$P_0A_0B_0C_0D_0E_0F_0G_0H_0O_0$	— (Dampfdruck = 760 mm)

Berücksichtigt man nun, daß in den Schnittlinien je zweier Flächen die zu beiden gehörenden Bodenkörper, in den Schnittpunkten der Linien aber alle zu diesen Linien gehörenden Bodenkörper neben der gesättigten Lösung und Dampf bestehen können, so ergibt sich ohne weiteres die Bedeutung der einzelnen Punkte und Linien, während die S. 342 u. 344 angeführten Tabellen über die Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Lösungen Auskunft geben. (Über die Siedelinien s. oben.)

Aus diesen Gleichgewichtsuntersuchungen ergibt sich also, daß in dem ganzen Temperaturgebiet, wo Lösungen neben festen Chromaten und Dampf bestehen, keine Hydrate und keine anderen Kaliumchromate vorhanden sind

*) In dieser Fläche liegt die Löslichkeitslinie von $K_2CrO_4 : BB_0$.
**) In dieser Fläche liegt die Löslichkeitslinie von $K_2Cr_2O_7 : DD_0$.

als die vier oben genannten; daß diese aber andererseits auch in dem ganzen Temperaturgebiet beständig sind und sich aus Lösungen geeigneter Konzentration abscheiden können. Ein genauer Vergleich zeigt, daß die Konzentrationsgrenzen, die die Gebiete der verschiedenen Chromate voneinander trennen, mit der Temperatur nur relativ geringe Änderungen erfahren.

Es ergibt sich weiter, daß in dem ganzen Temperaturintervall K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ von Wasser nicht zersetzt werden, d. h. eine aus Wasser und einem dieser Chromate bereitete gesättigte Lösung enthält die Bestandteile des Salzes in demselben Verhältnis, wie der Bodenkörper. Andererseits werden $K_2Cr_3O_{10}$ und $K_2Cr_4O_{13}$ bei allen Temperaturen von Wasser zersetzt; d. h. es gibt keine Lösung mit $K_2Cr_3O_{10}$ oder $K_2Cr_4O_{13}$ als Bodenkörper, die Chromsäure und Kalium in demselben Verhältnis enthält, wie die festen Salze. Die beiden Chromate entstehen vielmehr nur aus relativ chromsäurereicheren Lösungen. Betrachtet man die Polychromate als Doppelsalze, so kann man sagen, daß $K_2Cr_3O_{10}$ und $K_2Cr_4O_{13}$ sich im ganzen Temperaturgebiet im Umwandlungsintervall befinden.

Für die Darstellung der verschiedenen Kaliumchromate sind die angeführten Löslichkeitsbestimmungen insofern von Bedeutung, als sie für jede Temperatur die Grenzen der Konzentrationsverhältnisse derjenigen Lösungen anzugeben gestatten, aus denen sich ein bestimmtes Chromat abscheidet. Hierdurch wird wirklich rationelles Arbeiten ermöglicht, indem man die Ausgangslösungen so wählen kann, daß man das erreichbare Maximum an Ausbeute erzielt.

Kaliummonochromat K_2CrO_4 kommt in der Natur als Tarapacaït vor[836]); es kristallisiert aus allen Lösungen, in denen das Verhältnis $K_2O : CrO_3 \geqq 1$, rein und ziemlich vollständig aus. Solche Lösungen erhält man aus den Chromatschmelzen, die bei der technischen Bereitung der Chromate entstehen oder unmittelbar bei der Oxydation von alkalischen Chromoxydlösungen, z. B. durch Elektrolyse (vgl. Technologie der Chromate, S. 293 ff.). Da solche Schmelzen aber stets verschiedene Verunreinigungen enthalten, so ist es zweckmäßiger, sie zuerst auf das viel weniger lösliche Bichromat zu verarbeiten und aus diesem durch Neutralisation mit K_2CO_3 oder KOH Monochromat herzustellen. Über die verschiedenen Bildungsweisen von Monochromatlösungen vgl. S. 290 ff.

K_2CrO_4 tritt nach Shemtschushny[1112]) und Groschuff[1113]) in zwei Modifikationen (α- und β-Form) auf, deren Umwandlungspunkt (s. unten) bei etwa 670° liegt. Alle folgenden Angaben beziehen sich, soweit nicht anderes bemerkt, auf die bei niedriger Temperatur stabile gelbe β-Form. β-Kaliumchromat kristallisiert in zitronengelben Kristallen, die sich beim Erhitzen — unabhängig von der Umwandlung — allmählich immer tiefer rot färben; die Farbänderung ist umkehrbar (Groschuff[1113])). Die Kristalle sind rhombisch-bipyramidal (pseudohexagonal), mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}5695 : 1 : 0{,}7297$ (Mitscherlich[647]), Brooke[637]), Wyrouboff[851])). Sie sind isomorph mit K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2MnO_4 (Mitscherlich[647]), Rammelsberg[700]), Groth[773]), Retgers[937])). Über die Eigenschaften der Mischkristalle mit K_2SO_4 s. S. 348 und ferner bei Stiebing[1073]), der zahlreiche Mischkristalle gemessen und ihre topischen Achsen berechnet hat. Nach de Sénarmont*) entstehen aus natriumcarbonathaltigen Lösungen bisweilen hexagonale Kristalle, die Retgers[937]) jedoch für $K_3Na(CrO_4)_2$ hält.

*) Rammelsbergs Neueste Forschungen, 91.

Optische Eigenschaften der Kristalle. Nach Topsöe und Christiansen[818]) ist der mittlere Hauptbrechungsexponent (n_β) für die F-Linie 1,7703, für die D-Linie 1,7254, für die C-Linie 1,7131. Mallard[852]) berechnete für rotes Licht den kleinsten Hauptbrechungsexponenten $n_\alpha = 1{,}6873$, den mittleren $n_\beta = 1{,}722$, den größten $n_\gamma = 1{,}7305$. Der wahre Winkel der optischen Achsen (D-Linie) ist $2V = 51^0\,40'$[818]); den scheinbaren Achsenwinkel in Luft 2E fand Des Cloizeaux[768]) für rot $= 100^0\,32'$, für grün $= 95^0\,40'$, für blau $= 93^0\,10'$. Der Achsenwinkel wächst mit der Temperatur (vgl. auch[689, 712]). Die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften in Mischkristallen von K_2CrO_4 und K_2SO_4 von der Zusammensetzung haben Wyrouboff[849]) sowie Mallard[852]) untersucht.

Für die Dichte des Kaliumchromats seien hier die neueren Messungen aufgeführt: bei mittlerer Zimmertemperatur m $d^m_{4^0} = 2{,}721$ (Schröder[819])), $d^m_{4^0} = 2{,}727$ (Retgers[937])), $d = 2{,}741$ (Gossner[1143])), ferner bei verschiedenen Temperaturen (Spring[869])):

t =	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
d =	2,740	737	735	732	729	726	723	717	711	7102	7095

Aus Springs Zahlen ergibt sich der kubische Ausdehnungskoeffizient von K_2CrO_4 zwischen 0° und 100° zu 0,0001134; einen sehr nahe liegenden Wert fanden auch Joule und Playfair[684]). Die Dichten der Mischkristalle von K_2CrO_4 und K_2SO_4 sind von Spring[869]) und Stibing[1073]) untersucht worden; letzter fand, daß sich die Dichten nach der Retgerschen Formel aus den Dichten ihrer Komponenten berechnen lassen.

Die spezifische Wärme von kristallisiertem K_2CrO_4 bestimmte Kopp[756]) zwischen 18° und 47° zu 0,189, während Regnault[661]) für geglühtes Salz (zwischen 17° und 98°) 0,1850 fand; Neumann[761]) gibt 0,1840 an.

Den Schmelzpunkt (der α-Form) bestimmte Le Chatelier[909]) thermoelektrisch zu 975°, später[959]) zu 940°; Shemtschushny[1112]) fand 984°; Groschuff[1113]) gibt 971° und Amadori[1249]) 978° an*). Bei der Umwandlung β-Form (gelb) $\rightleftarrows$ α-Form (rot) findet der Farbwechsel nicht sprungweise im Umwandlungspunkt, sondern kontinuierlich statt. Den Umwandlungspunkt bestimmte Shemtschushny zu 679°, Groschuff und Amadori zu 666°. Das Tropfengewicht von K_2CrO_4 dicht oberhalb seines Schmelzpunktes fand Traube[946]) bei einer Abtropffläche von 9,5 mm Durchmesser zu 238 mg.

Über Schmelz- und Umwandlungspunkte der Gemische von K_2CrO_4 und K_2SO_4 liegen folgende Bestimmungen vor:

Le Chatelier[959])		Groschuff[1113])			Amadori[1249])		
Gew.-Proz. K_2SO_4	Beginn der Erstarrung	Gew.-Proz. K_2SO_4	Beginn der Erstarrung	Beginn d. Umwandlg.	Gew.-Proz. K_2SO_4	Beginn der Erstarrung	Beginn der Umwandlg.
0	940°	0	971°	666°	0	978°	666°
13,7	950°	20	975°	652°	10	981°	661°
30,6	960°	40	996°	640°	20	984°	651°
47,2	985°	60	1017°	625°	40	1002°	639°
63,5	1000°	80	1038°	605°	50	1016°	632°
100,0	1045°	100	1072°	586°	60	1026°	623°
					80	1045°	600°
					90	1056°	592°
					100	1066°	585°

*) Schmelzdiagramm der K_2CrO_4—$K_2Cr_2O_7$-Gemische s. unter $K_2Cr_2O_7$, S. 354.

Demnach liefern auch α-K_2SO_4 und α-K_2CrO_4 eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. — Die Schmelzdiagramme von K_2CrO_4 mit K_2MoO_4 und K_2WO_4 sind von Amadori[1249]) untersucht worden; sie zeigen, daß die genannten Salze lückenlose Mischkristallreihen bilden. Das Schmelzdiagramm des Systems $K_2CrO_4 + KCl$ wurde vollständig von Shemtschushny[111]) untersucht; es hat bei 31,5 Mol-Proz. K_2CrO_4 und 658° einen eutektischen Punkt; K_2CrO_4 bildet mit KCl Mischkristalle mit höchstens 4 Proz. KCl; Verbindungen sind nicht vorhanden. Gemische von K_2CrO_4 und KNO_3 zeigen einen eutektischen Punkt bei 295° und 96,2 Proz. KNO_3 (Guthrie[886])).

Das spezifische elektrische Leitvermögen ($\varkappa$) des festen Kaliumchromats haben Benrath und Wainoff[1206]) in einem großen Temperaturbereich bestimmt; die folgenden Zahlen sind ein Auszug ihrer umfangreichen Tabelle:

t =	500°	550°	600°	650°	670°	679°	690°
$\varkappa \cdot 10^6$ =	4,5	6,7	14,5	45,0	110	440	520
t =	700°	750°	800°	850°	900°	950°	970°
$\varkappa \cdot 10^6$ =	610	1570	3040	6400	16200	63000	200000

Bemerkenswert ist die starke sprungweise Erhöhung des Leitvermögens beim Übergang von der gelben in die rote Form. Die gefundenen Zahlen lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

für gelbes β-K_2CrO_4 : $\log \varkappa = -3{,}35833 + 0{,}00766\ t$,
für rotes α-K_2CrO_4 : $\log \varkappa = -2{,}10113 + 0{,}00698\ t$.

Benrath und Wainoff haben auch das elektrische Leitvermögen zahlreicher fester Gemische von Kaliumchromat und Kaliumchlorid gemessen.

Über die Löslichkeit von Kaliumchromat in Wasser enthält die folgende Tabelle die zuverlässigeren Bestimmungen:

t	100 g Wasser lösen g K_2CrO_4 nach			
	Alluard[757])	Nordenskjöld u. Lindström[778])	Koppel u. Blumenthal[1096])	verschiedenen Autoren
−11,37°	—	—	54,57*)	57,7*) de Coppet[975])
−11°	—	—	—	50,9*) Guthrie[824])
0°	58,90	61,5	57,11	—
+10°	60,92	62,1	—	59,09 v. Hauer[774])
20°	62,94	—	—	62,3 (19,5°) Schiff[725])
25°	—	—	—	64,62 Amadori[1249])
27,37°	—	66,3	—	—
30°	64,96	—	65,13	64,91 Schreinemakers[1040])
40°	66,98	—	—	—
42,1°	—	70,3	—	—
50°	69,00	—	—	—
60°	71,02	—	74,60	—
63,6°	—	74,9	—	—
70°	73,04	—	—	—
80°	75,06	—	—	—
90°	77,08	—	—	—
93,6°	—	79,7	—	—
100°	79,10	—	—	—
105,8°	—	—	88,8**)	—
105,1°	—	81,8	—	—

*) Kryohydratischer Punkt.
**) Kochpunkt der gesättigten Lösung (vgl. S. 352).

Etard[960]), der Löslichkeitsbestimmungen zum Teil unter erhöhtem Druck ausführte, gibt Zahlen an, die wahrscheinlich durchweg viel zu niedrig sind.

In Alkohol ist K_2CrO_4 unlöslich, ebenso in kondensiertem Chlorwasserstoff, in dem es sich rot färbt, und auch in flüssigem Ammoniak[760, 800, 981]); mit Diversscher Flüssigkeit tritt es in Reaktion[810]).

Die Löslichkeit der Mischkristalle von K_2CrO_4 und K_2SO_4, zum Teil auch die Dichte der Lösungen, wurde mehrfach bestimmt[700, 967, 976, 1073,, 1249]). Über die Löslichkeit der Mischkristalle von K_2CrO_4 und K_2MoO_4 siehe bei Molybdän.

Lösungswärme s. S. 319.

Physikalische Eigenschaften der Lösungen von Kaliumchromat.

Die Kaliumchromatlösung ist intensiv gelb gefärbt; Absorptionsspektrum s. S. 302 ff.

Dichte.

Proz. K_2CrO_4	$d^{19,5°}_{19,5°}$	g K_2CrO_4 auf 1000 g H_2O	$d^{0°}_{4°}$	$d^{16,4°}_{4°}$	$d^{75,5°}_{4°}$	$d^{99°}_{4°}$
10,566	1,0885	9,7	1,0077	1,0065	0,9836	0,9679
19,094	1,1667	33,5	1,0268	1,0257	1,0013	0,9861
26,959	1,2460			(16°)	(79°)	(99,5°)
33,854	1,3219	205,7	1,1533	1,1500	1,1165	1,1065
42,409	1,4251					
Kremers[705])			Fouqué[775])			

Von Heydweiller[1136]) sind folgende genaue Messungen angegeben:

g-Äquival./l =	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
$d^{18°}_{18°}$ =	1,00781	1,01562	1,03815	1,0751	1,1468	1,2832

Ferner liegt für die Dichte der Lösungen bei 19,5° die folgende ausführliche Tabelle von Schiff[726]) und Gerlach[779]) vor:

Proz. K_2CrO_4	$d^{19,5°}_{19,5°}$	Proz. K_2CrO_4	$d^{19,5°}_{19,5°}$	Proz. K_2CrO_4	$d^{19,5°}_{19,5°}$
1	1,0080	15	1,1287	29	1,2700
2	1,0161	16	1,1380	30	1,2808
3	1,0243	17	1,1474	31	1,2921
4	1,0325	18	1,1570	32	1,3035
5	1,0408	19	1,1667	33	1,3151
6	1,0492	20	1,1765	34	1,3268
7	1,0576	21	1,1864	35	1,3386
8	1,0663	22	1,1964	36	1,3505
9	1,0750	23	1,2066	37	1,3625
10	1,0837	24	1,2169	38	1,3746
11	1,0925	25	1,2274	39	1,3868
12	1,1014	26	1,2379	40	1,3991
13	1,1104	27	1,2485		
14	1,1195	28	1,2592		

Weitere Messungen finden sich bei Datta und Dhar[1401]). Über die Volumenänderungen bei der Auflösung von K_2CrO_4 vgl. Cavazzi[1333]).

Für die spezifische Wärme der Kaliumchromatlösungen zwischen 20° und 51° fand Marignac[823]):

1 Mol K_2CrO_4 + 50 Mole H_2O	0,8105 cal
1 Mol K_2CrO_4 + 100 Mole H_2O	0,8896 „
1 Mol K_2CrO_4 + 200 Mole H_2O	0,9407 „

Faasch[1207]) hat die folgenden Zahlen für die spezifische Wärme bei 18° mitgeteilt:

0,499	0,990	1,994	3,986 g-Äqu./l
0,939	0,898	0,810	0,703 cal.

Die spezifische Zähigkeit (Z) von Kaliumchromatlösungen der Normalität a bei 25° (bezogen auf Wasser = 1) hat Wagner[926]) bestimmt (s. auch Slotte[862])):

a =	1/1	1/2	1/4	1/8
Z =	1,1133	1,0528	1,0224	1,0116

Die Diffusion von Kaliumchromat hat Graham untersucht, doch sind Diffusionskoeffizienten aus seinen Zahlen nicht berechnet; auch von Rüdorff[919]) liegen Versuche vor; vgl. auch de Vries[881]). Über die Diffusion von K_2CrO_4 in Gegenwart von KNO_3 und K_2CO_3 hat Marignac[820]) Versuche angestellt.

Für den Brechungsindex (n_D) von Kaliumchromatlösungen bei verschiedenen Temperaturen fand Fouqué[775]):

Auf 1000 g Wasser

9,7 g K_2CrO_4		33,5 g K_2CrO_4		205,7 g K_2CrO_4	
t	n_D	t	n_D	t	n_D
9,4°	1,3365	6,4°	1,3416	13,5°	1,3736
16,8°	1,3360	15,3°	1,3410	17,8°	1,3730
40,0°	1,3335	50,0°	1,3361	40 0°	1,3696
50,0°	1,3317	60,0°	1,3346	50,0°	1,3679
60,0°	1,3299	70,0°	1,3326	60,0°	1,3659
70,0°	1,3280	80,0°	1,3305	70,0°	1,3638
80,0°	1,3259	93,8°	1,3272	80,0°	1,3617
94,8°	1,3223	94,0°	1,3272	94,2°	1,3585
95°	1,3223				

Fouqué[769, 775]) hat auch die Brechungsindizes dieser Lösungen für die Linie H_α gemessen.

Heydweiller[1289]) gibt für 18° die folgenden Zahlen an (n_D des Wassers = 1,33327):

g-Äqu./l =	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
n_D (18°) =	1,33529	33732	34335	35305	37188	40709

Weitere Zahlen siehe bei Datta und Dhar[1401]).

Die Gefrierpunkte Δ der Kaliumchromatlösungen sind mehrfach in guter Übereinstimmung festgestellt worden (a = g K_2CrO_4 in 100 g Wasser):

a	Δ	a	Δ	a	Δ
1	— 0,20° *)	10	— 1,95°	4,53	— 0,99°
10	— 2,0°	20	— 3,80°	6,12	— 1,2°
20	— 3,9°	24	— 4,55°	26,99	— 4,3°
30	— 5,75°	30	— 5,70°	31,33	— 5,7°
40	— 7,8°	40	— 7,80°	42,04	— 7,12°
50	— 9,95°	50	— 10,0°	52,41	— 10,35°
57,7	— 11,3° **)			54,57	— 11,37° **)
De Coppet[801, 975])		Rüdorff[802])		Koppel u. Blumenthal[1096])	

*) Raoult[837]).

**) Kryohydratischer Punkt; — 11° nach Guthrie[822]).

Siedepunkte (vgl. auch die nachstehenden Tensionen) sind bisher nur an gesättigten Kaliumchromatlösungen bestimmt worden, und zwar zu 104,2° bei 718 mm (Alluard[757]), 105,8° bei 760 mm (88,8 g K_2CrO_4/100 g Wasser) (Koppel und Blumenthal[1096]), 107° (Kremers[701]).

Die Wasserdampftension von Kaliumchromatlösungen ist von Tammann[889, 910]) eingehend untersucht worden. Er fand die folgenden Werte für die Tensionsverminderung Δ des Wassers durch K_2CrO_4 bei 100°:

	10,93	14,29	19,70	26,63	27,70 g K_2CrO_4/100 g H_2O
Δ =	18,0	22,7	30,1	40,4	41,6 mm Hg

	34,89	41,23	46,99	53,28 g K_2CrO_4/100 g H_2O
Δ =	52,1	64,3	73,7	84,1 mm Hg

Aus den verdünntesten Lösungen berechnete Ostwald (Lehrb. I, 710) die relative molekulare Dampfdruckerniedrigung bei 100° zu 0,409.

Nach Raoult[837]) ist für eine 1prozentige Lösung Δ = 1,62 mm. Bei anderen Temperaturen ergaben Tammanns[889]) Messungen:

t	g K_2CrO_4/100 g H_2O			
	25,35	38,04	48,90	67,83
43,1°	Δ = 3,1 mm	Δ = 5,1 mm	Δ = 7,7 mm	—
46,7°	4,5	7,1	8,8	—
49,8°	4,8	7,8	10,0	—
57,4°	7,4	11,5	14,7	—
59,2°	6,8	11,8	15,3	—
62,2°	8,0	13,2	17,6	—
65,0°	9,8	15,7	20,8	—
68,1°	10,4	17,6	23,2	—
69,8°	11,7	19,4	25,0	—
72,4°	12,6	20,1	27,9	—
74,7°	14,3	23,3	29,9	—
76,8°	15,7	25,1	32,4	Δ = 46,6 mm
82,5°	20,3	32,2	42,1	60,1
84,4°	21,1	33,7	45,4	64,9
87,3°	—	35,7	48,9	67,4
87,9°	25,1	38,9	50,1	72,0
89,5°	25,2	41,1	54,2	77,3
91,6°	27,7	44,5	58,1	83,2
93,5°	28,3	45,2	60,3	86,4
95,5°	31,1	49,6	65,5	95,2
99,8°	38,8	59,1	78,8	111,9

Das elektrische Äquivalentleitvermögen λ einer Kaliumchromatlösung ist bei 25° nach Walden[911]):

v:	32	64	128	256	512	1024 l/g-Äqu.
$\lambda_{25°}$:	129,6	136,3	141,3	145,5	148,3	150,4 rez. Ohm

Für 18° und konzentriertere Lösungen liegen folgende Zahlen von Heydweiller[1136]) vor:

c =	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0 g-Äqu./l
$\lambda_{18°}$ =	100,5	94,4	86,5	79,5	72,0	59,9 rez. Ohm

Bei anderen Temperaturen haben Jones und Jacobson[1124]) (0° bis 35°) sowie Clover und Jones[1169]) (35° bis 65°) das Leitvermögen gemessen und als molares berechnet; die Zahlen stimmen allerdings, soweit vergleichbar, unter sich und mit denen von Walden nicht genau überein:

$v =$	2	8	16	32	128	512	1024	2048	l/Mol
$\mu_{0°} =$	102,9	118,6	125,6	132,8	149,3	156,8	160,0	161,4	rez. Ohm
$\mu_{12,2°} =$	136,6	161,9	174,3	185,2	204	219	223	225	„
$\mu_{25°} =$	176,6	209	228	242	270	290	294	298	„
$\mu_{35°} =$	211	251	273	290	323	349	352	356	„
$\mu_{35°} =$	214	253	—	290	328	348	—	—	„
$\mu_{50°} =$	266	317	—	366	415	442	—	—	„
$\mu_{65°} =$	316	381	—	445	449	548	—	—	„

Die Hydrolysengrade von Kaliumchromatlösungen konnte Lundberg[1108]) durch Messung der Geschwindigkeit der Esterverseifung nicht eindeutig ermitteln. Aus der jetzt bekannten Dissoziationskonstante des Hydrochromations bei 18° $[H^+][CrO_4'']/[HCrO_4'] = 4 \cdot 10^{-7}$ (vgl. S. 309) berechnet sich für 0,1 molare K_2CrO_4-Lösungen ein Zerfall nach $CrO_4'' + H_2O \rightarrow HCrO_4' + OH'$ von etwa 0,04 Proz.; dies ist aber nur ein Mindestwert, weil ein Teil des gebildeten $HCrO_4'$ zu Cr_2O_7 zusammentritt. Jedenfalls reagieren verdünnte Lösungen von Kaliummonochromat merklich alkalisch. Ferner bewirkt die gleiche Größenordnung der Dissoziationskonstanten von $HCrO_4'$ und H_2CO_3 ($3 \cdot 10^{-7}$), daß in verdünnten Chromatlösungen bei Gegenwart von Kohlensäure in merklichem Grade die Reaktion

$$H_2CO_3 + CrO_4'' \rightarrow HCrO_4' + HCO_3'$$

eintritt, so daß Kaliumchromatlösungen, wenn sie unzersetzt bleiben sollen, vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt werden müssen.

Chemische Eigenschaften von Kaliumchromat.

Das feste Kaliumchromat ist luftbeständig und wird auch bei hoher Temperatur nicht zersetzt. Es wird reduziert beim Glühen mit Kohle[639]) oder durch Kohlenoxyd[690]), wobei Cr_2O_3 und K_2CO_3 entstehen. Beim Erhitzen mit Schwefel auf hohe Temperatur verbleibt schließlich Cr_2O_3, K_2SO_4 und K_2S_5[634, 670]); bei niederer Temperatur bildet sich intermediär jedoch auch $K_2S_2O_3$ und Cr_2S_3[1074]). Im H_2S- oder CS_2-Strom liefert es beim Glühen Chromsulfid und -oxyd neben Kaliumsulfiden[766]).

Die intensiv gelbe Kaliumchromatlösung reagiert alkalisch (s. oben) und schmeckt kühlend, anhaltend bitter und metallisch. Sie absorbiert CO_2 (s. oben) unter Bildung von $K_2Cr_2O_7$[803]); dies entsteht auch bei Destillation mit Ammoniumchlorid unter Entweichen von Ammoniak[792, 804]).

Im übrigen kommen hier die Reaktionen alkalischer Lösungen des CrO_4''-Ions in Betracht, die bereits allgemein (S. 312 ff.) besprochen sind. Über die Einwirkung von Säuren auf Chromatlösungen (Verteilung einer Base zwischen Chromsäure und einer zweiten Säure) vgl. S. 311.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$. Die technische Darstellung dieser Verbindung ist bereits oben (S. 293 ff.) besprochen worden. Die Grenzkonzentrationen der Lösungen, aus denen Kaliumbichromat sich abscheidet, ergeben sich aus den Tabellen S. 342.

Kaliumbichromat ist polymorph, doch ist bisher nur die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form genauer untersucht, auf welche sich alle folgenden Angaben beziehen. (Über die Umwandlungserscheinungen vgl. unten.) Diese Form, die auch aus allen wässerigen Lösungen entsteht, bildet rotgelbe trikline Kristalle. Nach Schabus' Messungen[688]) ist das Achsen-

verhältnis a : b : c = 1,0116 : 1 : 1,8145, die Neigungswinkel $\alpha = 98^0 0'$, $\beta = 96^0 13'$, $\gamma = 90^0 51{,}5'$; Wyrouboff gibt andere Winkelwerte an. Es soll isomorph mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$ sein (vgl. S. 356). Die optischen Eigenschaften der Kristalle wurden zuerst von Beer[692]), genauer sodann von Dufet[932]) ermittelt. Dieser fand für die D-Linie die Hauptbrechungsexponenten $n_\alpha = 1{,}7202$, $n_\beta = 1{,}7380$, $n_\gamma = 1{,}8197$, ferner für die Lithiumlinie $n_\beta = 1{,}7209$. Der wahre Winkel der optischen Achsen ist $2V = 51^0 53'$ für die D-Linie, $52^0 24{,}5'$ für die Li-Linie. Asterismus und Ätzfiguren sind von Baumhauer[784]) untersucht. Kristallzüchtungsversuche zur genauen Bestimmung der Symmetrieverhältnisse sind von Schubnikow[1209]) ausgeführt worden. Beobachtungen über die Kristallflächen, die an Kugeln aus $K_2Cr_2O_7$ in dessen gesättigter Lösung auftreten, liegen von Artemjew[1334]) vor.

Für die Dichte finden sich folgende Angaben:

d = 2,603 Karsten, zitiert bei Schiff[719]),
2,689 Schabus[688]),
2,721 Schiff[719]),
$d_{3,9^0}$ = 2,692 Playfair und Joule[684]),
d = 2,702 (gepulvert)
2,751 (geschmolzen)
2,677 (geschmolzen u. zerfallen) } Schröder[838]).

Die kubische Ausdehnung beträgt nach Playfair und Joule[684]) zwischen 0^0 und 100^0 0,0122.

Für die spezifische Wärme fand Kopp[756]) zwischen 21^0 und 52^0 0,186, Regnault[661]) zwischen 16^0 und 98^0 0,1894, Neumann[761]) 0,1857. Zwischen -185^0 und $+20^0$ ermittelten Nordmeyer und Bernoulli[513]) den Wert 0,1386. Das Tropfengewicht der Schmelze (vgl. S. 348) bestimmte Traube[946]) zu 236,9 mg.

Der Schmelzpunkt (genau genommen nicht der triklinen Kristalle, sondern der bei der höchsten Temperatur stabilen Form) liegt nach Shemschushny[1112]) bei 395^0, nach Groschuff[1113]) bei 396^0.

Über die Schmelz- und Umwandlungspunkte von Gemischen aus K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ gibt die folgende Tabelle von Groschuff[1113]) Auskunft:

Proz. $K_2Cr_2O_7$ in der Schmelze	Beginn der Erstarrung	Umwandlungspunkt von K_2CrO_4	Eutektische Kristallisation
0	971^0	666^0	—
25	909^0	665^0	390^0
50	812^0	665^0	393^0
75	675^0	665^0	393^0
90	504^0	—	394^0
95	444^0	—	392^0
97,5	414^0	—	393^0
98,75	402^0	—	394^0 (eutekt. P.)
100,0	396^0	—	—

Das Schmelzpunktsdiagramm des Systems $K_2Cr_2O_7$ — KCl wurde von Shemtschushny[1112]) untersucht. Es besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei 27,5 Mol.-Proz. KCl und 366^0 schneiden. $K_2Cr_2O_7$ nimmt viel KCl unter Bildung von Mischkristallen auf. Die Schmelzpunktslinien der Systeme $K_2Cr_2O_7$ — $K_2Mo_2O_7$ und $K_2Cr_2O_7$ — $K_2W_2O_7$ sind von Amadori[1249]) untersucht worden; siehe bei Molybdän und Wolfram.

Spezifisches elektrisches Leitvermögen ($\varkappa$) und innere Reibung (η) des geschmolzenen Kaliumbichromats sind von Lorenz und Kalmus[1108d]) bei verschiedenen Temperaturen (t) bestimmt worden:

t	397°	407°	417°	427°	437°	447°
$\varkappa$	0,1959	0,2198	0,2381	0,2563	0,2745	0,2927 rez. Ohm
η	0,1339	0,1259	0,1187	0,1120	0,1059	0,0998 cm^{-1} g sec^{-1}.
t	457°	467°	477°	487°	497°	507°
$\varkappa$	0,3109	0,3291	0,3473	0,3655	0,3837	0,4019 rez. Ohm
η	0,0938	0,0879	0,0823	0,0768	0,0715	0,0664 cm^{-1} g sec^{-1}.

Die Löslichkeit von $K_2Cr_2O_7$ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen geht aus folgender Übersicht hervor:

Temp.	100 g Wasser lösen g $K_2Cr_2O_7$ nach			
	Alluard[747])	Kremers[701])	Koppel u. Blumenthal[1096])	verschiedenen Autoren
— 0,63°	—	—	4,50*)	
0°	4,6	4,97	4,64	
+ 10°	7,4	8,5	—	
15°	—	—	—	9,1 Michel u. Krafft[703])
20°	12,4	13,1	—	11,9 Sherrill[1105])
30°	18,4	—	18,09	18,12 Schreinemakers[1040])
40°	25,9	29,2	—	
50°	35,0	—	—	
60°	45,0	50,5	46,10	
70°	56,7	—	—	
80°	68,6	73,0	—	
90°	81,1	—	—	
100°	94,1	102,0	—	
104,8°	—	—	108,2	
117°	—	—	—	128,3
129°	—	—	—	153,8 Tilden u.
148°	—	—	—	200,6 Shenstone[855])
180°	—	—	—	262,7

*) Kryohydratischer Punkt.

Die von Etard[960]) zwischen — 1° und + 360° ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen scheinen durchweg viel zu niedrige Werte ergeben zu haben.

In Alkohol ist $K_2Cr_2O_7$ unlöslich, ebenso in flüssigem Ammoniak[984]); es soll jedoch mit Divers Flüssigkeit in Reaktion treten[810]).

Über die Geschwindigkeit der Auflösung und des Wachstums von Kaliumbichromatkristallen sind von Marc[1172]) sowie von Le Blanc und Schmandt[1211]) Versuche ausgeführt worden; die letzten fanden, daß die Auflösung als reiner Diffusionsvorgang aufgefaßt und berechnet werden kann, nicht aber die Wachstumsgeschwindigkeit.

Polymorphie. Außer den sich aus Lösungen abscheidenden bekannten triklinen Kristallen von $K_2Cr_2O_7$, die soeben beschrieben sind, existieren noch andere polymorphe Formen. Bereits Mitscherlich[650]) hatte beobachtet, daß sich aus einer $K_2Cr_2O_7$-Schmelze große Kristalle bilden, die beim Abkühlen zerfallen. Lehmann[915]) beobachtete die Umkehrbarkeit dieses Vorganges unter dem Mikroskop, und Tammann[1019]) gibt an, daß die aus der Schmelze sich bildenden Kristalle bei 240° unter großer Volumenänderung, aber unmerklicher Wärmetönung zerfallen. Von Shemtschushny[1112]) wird der Umwandlungspunkt zu 236° angegeben.

Wyrouboff[928]) endlich fand durch mikroskopische Beobachtung, daß sich aus der Schmelze zuerst stark doppeltbrechende (wahrscheinlich monokline) Kristalle bilden, die beim Abkühlen Umwandlung in eine weniger doppeltbrechende trikline Form erleiden, die ihrerseits bei weiterer Kühlung in die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen triklinen Kristalle übe gehen. Die Verhältnisse der verschiedenen Formen bedürfen demnach noch der Aufklärung, da nicht feststeht, welche von ihnen bei dem gewöhnlich beobachteten Umwandlungspunkt (236°) verschwindet.

Beim Abkühlen konzentrierter Lösungen, die viel Kaliumrhodanid enthalten, haben Hauser und Herzfeld[1134]) eine neue Form von $K_2Cr_2O_7$ in gelbbraunen, monoklin-prismatischen Kristallen erhalten, die stark doppeltbrechend sind, die Dichte 2,10 aufweisen und leicht in die gewöhnliche Form übergehen. Die monoklinen Kristalle sind dem monoklinen Ammoniumbichromat sehr ähnlich.

Etwas später beobachtete dann auch Duffour[1290]) monokline Kristalle des $K_2Cr_2O_7$, die sich neben den triklinen beim Abkühlen einer mit viel Aluminiumsulfat versetzten heißen Kaliumchromatlösung abschieden; die Messung ergab $a:b:c = 1{,}0167:1:1{,}7716$, $\beta = 91^0\,55'$ und deutete ebenso wie die optischen Eigenschaften auf weitgehende Übereinstimmung (Isomorphie) mit dem monoklinen Rubidium- und Ammoniumbichromat. Die Löslichkeit der monoklinen Kristalle ist größer als die der triklinen, die demnach — wie auch die direkte Beobachtung zeigt — den ersten gegenüber stabil sind. Nach diesen Angaben ist es wahrscheinlich, daß Duffour die bereits von Hauser und Herzfeld beschriebene Form von $K_2Cr_2O_7$ unter Händen hatte. Die früher ausgesprochene Behauptung über die Isomorphie des triklinen $K_2Cr_2O_7$ mit monoklinem $(NH_4)_2Cr_2O_7$ wird durch diese Beobachtungen in ein ganz neues Licht gerückt.

Eigenartige Kristallisationserscheinungen bei konzentrierten Kaliumbichromatlösungen hat Miers[1135]) unter dem Mikroskop beobachtet.

Physikalische Eigenschaften von Kaliumbichromatlösungen.

Die Lösung ist gelbrot gefärbt; ihr Spektrum und Lichtabsorptionsvermögen ist S. 302 ff. beschrieben.

Die Dichte der Lösungen findet sich in der folgenden Tabelle:

Proz. $K_2Cr_2O_7$	$d^{19,5°}_{19,5°}$	Proz. $K_2Cr_2O_7$	$d^{100}_{4°}$
1	1,007	0,99	1,0069
2	15	1,23	088
3	22	1,96	137
4	30	2,44	172
5	37	3,23	231
6	43	3,85	274
7	50	4,76	345
8	56	6,25	452
9	65	7,69	561
10	73		
11	80		
12	85		
13	97		
14	,102		
15	,110		
Kremers[705]) umger. von Gerlach[779])		Ewing u. Mac Gregor[806])	

Nach Fouqué[769]) haben Kaliumbichromatlösungen, die a g Salz auf 1000 g Wasser enthalten, die folgenden Dichten $d^{t°}_{4°}$ (t ist in Klammern beigefügt):

a	$d^{t°}/_{4°}$	$d^{t°}{}_{4°}$	$d^{t°}{}_{4°}$	$d^{t°}{}_{4°}$
5,9	1,0045 (0°)	1,0037 (16,4°)	0,9812 (75,5°)	0,9651 (99°)
37,3	1,0257 (0°)	1,0234 (19,6°)	1,0030 (69,6°)	0,9843 (99°)
89,2	—	1,0635 (16°)	1,0349 (79°)	1,0221 (99,5°)

Einige weitere Zahlen findet man bei Datta und Dhar[1401]).

Für die spezifische Zähigkeit (Z) von Kaliumbichromatlösung bei 25° fand Kanitz[995]):

v =	2	4	8 l/g-Äquiv.
Z =	1,0061	1,0034	0,9999

Für den Brechungsindex (n_D) von Kaliumbichromatlösungen bei verschiedenen Temperaturen fand Fouqué[769, 775]):

g $K_2Cr_2O_7$ auf 1000 g Wasser

5,9		37,3		89,2	
t°	n_D	t°	n_D	t°	n_D
9,0°	1,3357	6,8°	1,3413	16,8°	1,3508
17,8°	1,3350	16,0°	1,3405	40,0°	1,3476
50,0°	1,3305	40,0°	1,3375	50,0°	1,3459
60,0°	1,3289	50,0°	1,3360	60,0°	1,3440
70,0°	1,3269	60,0°	1,3340	70,0°	1,3420
80,0°	1,3259	70,0°	1,3322	80,0°	1,3397
93,2°	1,3216	80,0°	1,3300	95,2°	1,3360
		91,7°	1,3271	95,4°	1,3360
		92,5°	1,3270		

Fouqué hat die Brechungsindizes auch für die Linie H_α gemessen.

Bei 17,5° liegen für n_D noch folgende Messungen von Wagner[1108f]) vor:

g $Kr_2Cr_2O_7$/100 ccm	2	4	6	8	10
n_D =	1,33678	4034	4388	4736	5085

Vgl. auch Datta und Dhar[1401]).

Das Refraktionsäquivalent $\left(P \cdot \frac{n-1}{d}\right)$ bestimmte Gladstone[776]) zu 79,9.

Über die sonstigen optischen Eigenschaften (Spektrum und Lichtabsorption) siehe S. 302 ff.

Für den Gefrierpunkt einer 0,05 molaren Kaliumbichromatlösung (14,73 g im Liter) fanden Abegg und Cox[1042]) — 0,27°, einer 0,1 molaren Lösung — 0,49°. Der Gefrierpunkt einer an $K_2Cr_2O_7$ gesättigten Lösung (4,5 g in 100 g Wasser), also der kryohydratische Punkt liegt nach Koppel und Blumenthal[1096]) bei — 0,63°; Guthrie[822]) fand — 0,7° (0,18 molar), Guldberg (zitiert bei[1042])) — 0,8° (0,15 molar).

Systematische Versuche über die Gefrierpunkte (Δ) sehr verdünnter Kaliumbichromatlösungen (m = Mole $K_2Cr_2O_7$ in 1 l Lösung) hat Sherrill[1105]) veröffentlicht und daraus van't Hoffs Faktor i berechnet:

m	Δ	i	m	Δ	i
0,00510	— 0,035°	3,70	0,02355	— 0,127°	2,92
0,00639	— 0,038°	3,22	0,02760	— 0,150°	2,94
0,00764	— 0,047°	3 33	0,02825	— 0 150°	2,87
0,01105	— 0,067°	3,28	0,02889	— 0,154°	2,88
0,01220	— 0,072°	3,19	0,03004	— 0,158°	2,84
0 01234	— 0,070°	3,07	0,03359	— 0,178°	2,87
0,01384	— 0,081°	3,16	0,03615	— 0,183°	2,74
0,01525	— 0,090°	3,19	0,03680	— 0,190°	2,79
0,01743	— 0,098°	3,04	0,03975	— 0,202°	2,75
0,01807	— 0,098°	2,93	0,04000	— 0,203°	2,74
0,01973	— 0,112°	3,07	0,04850	— 0,244°	2,71
0,02053	— 0,113°	2,98	0,05340	— 0,263°	2,66

Für noch geringere Konzentrationen liegen einige Messungen von Bedford[1171]) vor:

m =	0,0005	0,001	0,002	0,004
Δ =	— 0,00362°	0,00706°	0,0135°	0,02552°
i =	3,9	3,8	3,65	3,45

Die Tatsache, daß der Faktor i in den verdünnten Lösungen den Wert 3 übersteigt und sich mit zunehmender Verdünnung 4 nähert, beweist, daß in diesen Lösungen die Molekel $K_2Cr_2O_7$ nicht nur in 3 Spaltstücke zerfallen ist, sondern Cr_2O_7'' noch weiter in 2 $HCrO_4'$ dissoziiert.

Für den Siedepunkt der gesättigten Lösung fand Kremers[701]) 104°, Alluard[757]) 103,4° (718 mm), Koppel und Blumenthal[1096]) 104,8° (bei 108 g Salz in 100 g Wasser).

Der Dampfdruck p gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lösungen läßt sich nach Speranski[1210]) zwischen 30,06° und 54,75° nach einer Formel von Bertrand berechnen.

Qualitative Versuche über die Diffusion von Kaliumbichromatlösungen haben gezeigt, daß Cr_2O_7'' als solches diffundiert (Rüdorff[919])).

Das elektrische Äquivalentleitvermögen λ von Kaliumbichromatlösung beträgt bei 25°:

v =	32	64	128	256	512	1024 l/g Äquiv.
$\lambda_{25°}$ =	122,3	124,7	125,7	126,3	127,0	129,9 rez. Ohm (Walden[911]))
$\lambda_{25°}$ =	119,5	125,0	126,9	127,8	129,3	132,3 (Lundberg[1108])).

Für 18° gibt Sherrill[1105]) die folgenden Zahlen:

m =	0,04	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001 g Äquiv. l
$\lambda_{18°}$ =	103,3	106,6	107,8	109,3	110,0	110,9 rez. Ohm.

Bei verschiedenen Temperaturen haben Jones und Jacobson[1124]) (0° bis 35°) sowie West und Jones[1155]) (35° bis 65°) das Leitvermögen gemessen und als molares berechnet:

v =	4	8	16	32	128	512	1024	2048 l/Mol
$\mu_{0°}$ =	—	116,3	124,3	130,7	138,5	141,8	142,4	145,8 rez. Ohm.
$\mu_{12,6°}$ =	—	160,8	172,2	179,9	190,6	194,5	198,0	201 „
$\mu_{25°}$ =	—	208	223	234	247	253	256	262 „
$\mu_{35°}$ =	—	249	265	278	296	300	307	313 „
$\mu_{35°}$ =	232	249	—	279	295	298	—	304 „
$\mu_{50°}$ =	299	312	—	349	369	375	—	391 „
$\mu_{65°}$ =	348	376	—	423	446	455	—	479 „

Bei 0° fand Whetham[999a]) in Messungen, die besondere Genauigkeit für die verdünntesten Lösungen anstrebten, folgende Werte für das äquivalente Leitvermögen λ:

m =	0,00001	0,00002	0,00005	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002
$\lambda_{0°}$ =	81,3	80,4	78,1	76,3	74,0	72,2	71,4	70,9
m =	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2	g-Äquiv./l
$\lambda_{0°}$ =	70,8	70,4	69,5	68,5	66,9	64,3	61,5	rez. Ohm

Der beim Fortschreiten von höherer zu niederer Konzentration schwache Anstieg des Leitvermögens bei den mittleren und der starke Anstieg bei den äußersten Verdünnungen ist auffällig und oben (S. 307) durch die gegeneinander wirkenden Einflüsse der beiden in der Lösung sich hauptsächlich abspielenden Reaktionen gedeutet worden, nämlich bei mäßigen Verdünnungen $Cr_2O_7'' + H_2O \rightarrow 2HCrO_4'$ und bei starken Verdünnungen $2HCrO_4' \rightarrow 2H^{\cdot} + CrO_4''$.

Die $H^{\cdot}$-Konzentration von Kaliumbichromatlösungen fand Spitalsky[1108b]) durch Messung der Geschwindigkeit der Diazoessigesterzersetzung bei 0,1012 Mol $K_2Cr_2O_7$/l zu 0,000259, bei 0,0604 Mol/l zu 0,000188. Wie oben (S. 308) näher dargelegt wurde, haben die Schlußfolgerungen, die Spitalsky hieraus auf die Konstitution der $K_2Cr_2O_7$-Lösungen zog, der Kritik nicht standgehalten. Seine Messungen sind aber mit unserer jetzigen, oben ausführlich behandelten Anschauung über die in den Kaliumbichromatlösungen vorhandenen Molekel- und Ionenarten im Einklang.

Die auf die Masseneinheit bezogene magnetische Suszeptibilität von $K_2Cr_2O_7$ in Lösung ist bei 18 bis 20° $\varkappa = +0{,}76 \cdot 10^{-6}$.

Über langsam verlaufende, geringfügige Änderungen der Eigenschaften (Durchlässigkeit, Farbe, Widerstand) von Kaliumbichromatlösungen vgl. bei Spring[1179]).

Chemische Eigenschaften von Kaliumbichromat.

Das Salz ist luftbeständig und nicht hygroskopisch; bei sehr hoher Temperatur zerfällt es in K_2CrO_4, Cr_2O_3 und Sauerstoff[636]). Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Salzes wird anodisch Sauerstoff abgeschieden[724]). Beim Erhitzen mit Schwefel treten dieselben Produkte auf wie beim Chromat[1074]). Konzentrierte Schwefelsäure veranlaßt in der Wärme Reduktion (zu Chromalaun) unter Sauerstoffentwicklung[664]). Mit PCl_3 bilden sich im geschlossenen Rohr bei 160° CrO_3ClK, CrO_2, $POCl_3$ u. a.[793]). Über die beim Schmelzen mit NH_4CNS entstehenden Produkte vgl. S. 270.

Die Kaliumbichromatlösung schmeckt bitter und metallisch, sie reagiert sauer[634]) (vgl. S. 310); bei Einwirkung von HCl liefert sie CrO_3ClK (S. 410); im übrigen sind ihre Eigenschaften durch die des Cr_2O_7''-Ions charakterisiert (vgl. S. 312).

Kaliumtrichromat $K_2Cr_3O_{10}$ wurde von Mitscherlich[674]) entdeckt, der es aus $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure herstellte, wie später auch Bothe[685]), Siewert[746]) und v. Hauer[733]). Auch Jäger und Krüß[922]) benutzten dies Verfahren und empfahlen die Anwendung einer Säure von der Dichte 1,19, aus der das entstehende KNO_3 zuerst schnell auskristallisiert, während später erst $K_2Cr_3O_{10}$ anschießt. Zweckmäßiger als dies Verfahren, bei dem stets eine Beimischung von KNO_3 zu befürchten ist, erscheint es jedoch, $K_2Cr_3O_{10}$ aus $K_2Cr_2O_7$ und Chromsäurelösung herzustellen (v. Hauer[733])), und zwar

am besten durch Lösen des Salzes in heißer konzentrierter Chromtrioxydlösung und Abkühlen (Jäger und Krüß[922]).

Die Grenzkonzentrationen der Lösungen, aus denen sich $K_2Cr_3O_{10}$ abscheidet, sind aus den Tabellen S. 342 zu entnehmen. Für die Bereitung dieses Salzes wird die Chromtrioxydkonzentration am zweckmäßigsten so gewählt, daß die Ausgangslösung in der Nähe der an $K_2Cr_2O_7$ und $K_2Cr_3O_{10}$ gesättigten Lösung liegt, denn da beim Einengen die CrO_3-Konzentration sich vermehrt, so wird unter diesen Umständen das Maximum von $K_2Cr_3O_{10}$ zu erhalten sein, und erst zum Schluß kann auch $K_2Cr_4O_{13}$ auskristallisieren.

Kaliumtrichromat kristallisiert in tiefroten Prismen des monoklinen Systems mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}844:1:0{,}832$ und dem Neigungswinkel $79^0\,0'$ (Naumann bei Bothe[685]), Jäger und Krüß (Muthmann)[922]), Wyrouboff[851, 860, 861]). Die letzten haben auch die optischen Eigenschaften der Kristalle untersucht. Über die Mischkristalle von $K_2Cr_3O_{10}$ mit $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ s. S. 368.

Die Dichte von $K_2Cr_3O_{10}$ fand Schröder[760]) zu 2,676 bis 2,702, Playfair und Joule[671]) zu 2,655, Jäger und Krüß[922]) bei $10^0 = 2{,}667$ (aus H_2CrO_4 krist.), bei $11^0 = 2{,}648$ (aus HNO_3 krist.).

Der Schmelzpunkt liegt nach Jäger und Krüß[922]) bei 250°, doch tritt beim Schmelzen Zersetzung ein.

Das Tropfengewicht der Schmelze (vgl. S. 348) ist nach Traube[946]) 231 mg.

Kaliumtrichromat ist luftbeständig und nicht zerfließlich. Wenig Wasser zersetzt es unter Bichromatabscheidung (Jäger und Krüß[922])), es gibt also keine Lösung, in der das Molekularverhältnis $K_2O:CrO_3 = 1:3$ ist, mit $K_2Cr_3O_{10}$ als Bodenkörper. Dies ergibt sich ohne weiteres aus den Figuren der Isothermen (S. 343), wo $K_2Cr_3O_{10}$ nur neben viel chromsäurereicheren Lösungen auftritt. Bothes Angabe[685]), daß $K_2Cr_3O_{10}$ sich aus Wasser umkristallisieren lasse, ist demnach falsch; wohl aber kann es aus HNO_3 und natürlich aus H_2CrO_4-Lösung umkristallisiert werden.

Kaliumtetrachromat $K_2Cr_4O_{13}$*) wurde zuerst von Siewert[746]) aus $K_2Cr_3O_{10}$ und Salpetersäure erhalten, während Jäger und Krüß[922]) es einfacher aus $K_2Cr_2O_7$ und warmer Salpetersäure (von der Dichte 1,41) bereiteten. Aus den beim Trichromat angegebenen Gründen ist es jedoch zweckmäßiger, eine Lösung von Kaliumbichromat und Chromtrioxyd einzuengen, wobei die Verhältnisse so zu wählen sind, daß die entstehende Lösung in ein Gebiet fällt, wo — nach den Tabellen S. 342, die die Grenzkonzentrationen enthalten — $K_2Cr_4O_{13}$ Bodenkörper ist. Kaliumtetrachromat bildet braunrote, wahrscheinlich rhombische Täfelchen (Siewert[746]), Muthmann bei Jäger und Krüß[922])); nach Wyrouboff[860]) ist es dagegen monoklin mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}1097:1:0{,}7964$ und dem Neigungswinkel $\gamma = 87^0\,52'$. Wyrouboff hat auch die optischen Eigenschaften untersucht; nach ihm ist das Salz isomorph mit $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$. Die Dichte fanden Jäger und Krüß[922]) bei 11^0 zu 2,649. Der Schmelzpunkt ist nach Siewert[746]) 210°, nach Jäger und Krüß[922]) 215°. Sicher tritt beim Schmelzen Zersetzung ein. $K_2Cr_4O_{13}$ ist luftbeständig, nicht zerfließlich; es läßt sich aus HNO_3 (von der Dichte 1,41) umkristallisieren. Durch Wasser zerfällt es wie das Trichromat (Jäger und Krüß[922])).

*) Nach Wyrouboff[863]) und Schmidt[952]) war Darmstädters „Nitrochromat"[794]) nichts als Tetrachromat.

Die **Rubidiumchromate** sind vollständige Analoga der Kaliumchromate; sie treten in denselben Sättigungsstufen auf und sind wie diese alle wasserfrei. Besonders auffällig zeigt sich die Analogie in den Gleichgewichtsverhältnissen der Systeme $K_2O - CrO_3 - H_2O$ und $Rb_2O - CrO_3 - H_2O$, die qualitativ ganz übereinstimmen, wie Schreinemakers und Filippo[1040]) gezeigt haben. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die mit den verschiedenen Rubidiumchromaten im Gleichgewicht stehenden Lösungen, läßt also die Bildungsbedingungen der verschiedenen Chromate erkennen.

Isotherme von 30° im System $Rb_2O - CrO_3 - H_2O$ nach Schreinemakers und Filippo[1040]) (gekürzt).

Punkte der Fig. 22	Gehalt der gesättigten Lösungen		Bodenkörper
	Proz. CrO_3	Proz. Rb_2O	
i	0	60,56	RbOH
h	0,00	56,82	Rb_2CrO_4
	0,776	37,88	,,
	2,89	34,89	,,
	4,96	30,20	,,
	8,54	28,17	,,
	11,98	27,99	,,
g	15,38	28,73	,,
f	15,54	28,55	$Rb_2CrO_4 + Rb_2Cr_2O_7$
	13,69	23,87	$Rb_2Cr_2O_7$
	9,98	17,56	,,
	5,72	8,47	,,
e	4,87	4,60	,,
	8,16	3,57	,,
	13,91	3,38	,,
d	15,05	3,45	$Rb_2Cr_2O_7 + Rb_2Cr_3O_{10}$
	18,96	2,37	$Rb_2Cr_3O_{10}$
	24,92	1,66	,,
	37,34	1,61	,,
	48,20	1,54	,,
	53,87	1,67	,,
c	54,29	1,28	$Rb_2Cr_3O_{10} + Rb_2Cr_4O_{13}$
	58,69	1,07	$Rb_2Cr_4O_{13}$
	62,38	0,93	,,
b	63,07	0,92	$Rb_2Cr_4O_{13} + CrO_3$
a	62,28	0	CrO_3

In Fig. 22 (S. 363) sind diese Zahlen graphisch dargestellt. Ob RbOH oder ein Hydrat desselben auf der Strecke i h Bodenkörper ist, steht nicht fest. Die nach Wyrouboff (s. unten) bei dem Di- und Trichromat auftretende Polymorphie hat keine Berücksichtigung gefunden.

Es ist, nach Analogie mit den Kaliumchromaten, nicht wahrscheinlich, daß die Gleichgewichtsverhältnisse sich mit der Temperatur stark verschieben.

Rubidiummonochromat Rb_2CrO_4 erhält man durch Konzentrieren einer mit RbOH oder Rb_2CO_3 neutralisierten Chromsäurelösung oder aus der Lösung einer Schmelze von Cr_2O_3 mit $RbNO_3$[748, 753]). Bei 30° kann die Konzentration der Lösungen, aus denen sich Rb_2CrO_4 abscheidet, zwischen den Punkten h und f (obige Tabelle, Fig. 22) variieren. Wie man aus der Figur sieht, kann schon ein kleiner Überschuß von CrO_3 Bildung von $Rb_2Cr_2O_7$ bedingen; die Anwendung alkalischer Lösungen ist deswegen für die Darstellung vorzuziehen.

Rubidiumchromat bildet gelbe rhombische Kristalle vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}5665:1:0{,}749$; es ist mit K_2CrO_4, K_2SO_4, Rb_2SeO_4 isomorph (Piccard[748]), Grandeau[753]), Retgers[937])). Die optischen Eigenschaften der Kristalle hat Wyrouboff[861]) beschrieben.

Die Löslichkeit l des Rubidiumchromats bei verschiedenen Temperaturen wurde von Schreinemakers und Filippo[1040]) bestimmt:

t =	$-7{,}0^0$	0^0	$+10{,}3^0$	20^0	30^0	40^0	50^0	$60{,}4^0$
l =	36,65	38,27	40,23	42,42	44,11	46,13	47,44	48,90 Proz.

Auch die Gefrierpunkte Δ der Lösungen haben diese Autoren festgestellt:

Proz. Rb_2CrO_4 =	0,95	7,22	9,87	15,58	20,03
Δ =	$-0{,}60^0$	$-1{,}10^0$	$-1{,}57^0$	$-2{,}40^0$	$-3{,}25^0$

Proz. Rb_2CrO_4 =	24,28	30,15	34,34	36,65
Δ =	$-4{,}14^0$	$-5{,}55^0$	$-6{,}71^0$	-7^0

Bei etwa -7^0 liegt die kryohydratische Temperatur.

Die Lösung von Rb_2CrO_4 reagiert ebenso wie die der anderen Alkalichromate schwach alkalisch[748])

Rubidiumbichromat $Rb_2Cr_2O_7$, von Grandeau[753]) beschrieben, wird beim Eindampfen einer Lösung erhalten, die auf 1 Mol Rb_2O 2 Mole CrO_3 enthält. Rb_2O- oder CrO_3-reichere Lösungen liefern gleichfalls $Rb_2Cr_2O_7$, sofern das Konzentrationsverhältnis $Rb_2O:CrO_3$ — bei 30^0 — zwischen den durch die Punkte f und d der Tabelle S. 361 und Fig. 22 von Schreinemakers und Filippo angegebenen Grenzen liegt.

Rubidiumbichromat ist nach Wyrouboff[861, 928, 1004, 1114]) trimorph; die Formen A und B scheiden sich oberhalb 35^0*) aus der Lösung nebeneinander ab. Wyrouboff nahm — im Widerspruch mit der Phasenregel — an, daß sie auch dauernd nebeneinander haltbar seien und daß ihre Löslichkeit praktisch gleich sei. Stortenbeker[1100]) dagegen hat gezeigt, daß A löslicher und demnach B stabiler ist; auch eine direkte Umwandlung (unter Lösung) konnte von ihm beobachtet werden, doch erfolgt sie nur sehr langsam. Wahrscheinlich liegt Enantiotropie vor. Nach Le Bel[1213]) entsteht unabhängig von der Temperatur B stets dann, wenn man der Rubidiumbichromatlösung etwas Säure zusetzt, A dagegen bei Zusatz von etwas Alkali; in der letzten Lösung soll sich B auflösen, was Stortenbekers Angabe widerspricht.

A. Orangefarbiges monoklines $Rb_2Cr_2O_7$ hat das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}596:1:0{,}3388$ und den Neigungswinkel $87^0\,8'$ (vgl. auch Stortenbeker[1100])); es ist stabil bis 300^0. Seine Doppelbrechung ist sehr stark, der wahre Winkel der optischen Achsen beträgt $2V = 83^0\,16'$. Seine Dichte wurde zu 3,021 bestimmt (Wyrouboff[861, 928])).

B. Rotes (erstes) triklines $Rb_2Cr_2O_7$ hat das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}986:1:1{,}757$ und die Achsenwinkel $\alpha = 89^0$, $\beta = 98^0\,36'$, $\gamma = 93^0\,52'$. Die Kristalle sind sehr flächenarm, stabil bis 300^0. Der scheinbare Winkel der optischen Achsen beträgt in Luft $2E = 107^0\,42'$. Seine Dichte wurde zu 3,125 bestimmt (Wyrouboff[861, 928])).

C. Zweites triklines $Rb_2Cr_2O_7$ entspricht der gewöhnlichen Form des

*) Unterhalb dieser Temperatur sind wegen der geringen Löslichkeit Kristallisationsversuche schlecht ausführbar.

triklinen Kaliumbichromats und entsteht aus der monoklinen und der ersten triklinen Form oberhalb 300° (Wyrouboff[928]).

Die Löslichkeit der beiden bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Formen A und B ist nach den Bestimmungen von Wyrouboff (W)[1004]) und Stortenbeker (St.)[1100]) folgende:

Temp.	Form A monoklin	Form B triklin	Autor
14°	4,26 Proz.	4,21 Proz.	W.
18°	5,42 „	4,96 „	St.
24°	6,94 „	6,55 „	St.
26°	7,41 „	7,33 „	W.
30°	9,08 „	8,70 „	St.
40°	13,22 „	12,90 „	St.
43°	14,18 „	14,22 „	W.
50°	18,94 „	18,77 „	St.
60°	25,93 „	—	W.
65°	28,1 „	27,3 „	St.

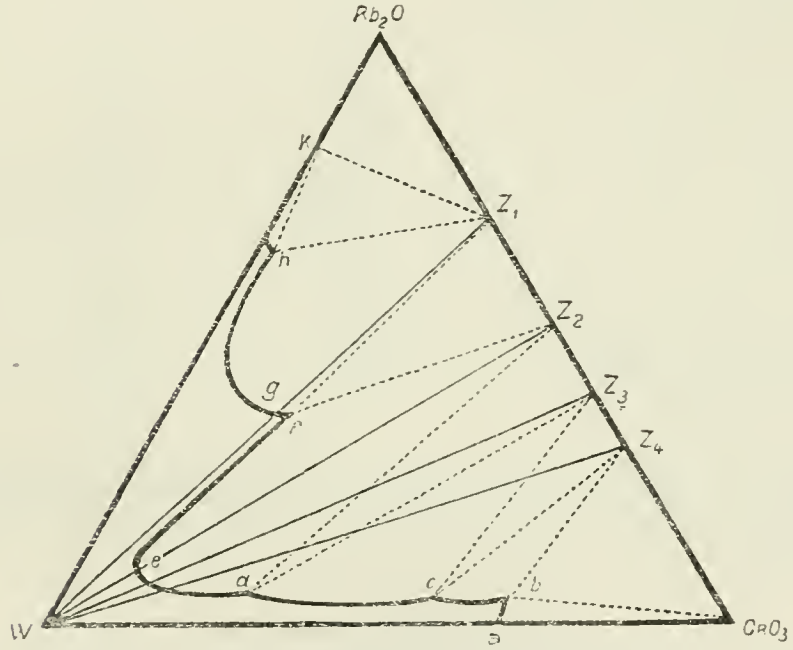


Fig. 22. System Rb_2O—CrO_3—H_2O bei 30°.
$Z_1 = Rb_2CrO_4$, $Z_2 = Rb_2Cr_2O_7$, $Z_3 = Rb_2Cr_3O_{10}$, $Z_4 = Rb_2Cr_4O_{13}$.

Die Löslichkeitslinien liegen fast parallel und sehr nahe beieinander, daher die langsame Umwandlung. Nach Schreinemakers und Filippo[1040]) lösen 100 g Wasser bei 30° 10,46 g des Salzes (monoklin?).

Rubidiumtrichromat $Rb_2Cr_3O_{10}$ wird dargestellt durch Auflösen von $Rb_2Cr_2O_7$ in konzentrierter Chromsäurelösung und Konzentrieren. Es kann sich bei sehr wechselnden CrO_3-Konzentrationen bilden, wie die große Entfernung der Punkte d und c (Tabelle S. 361, Fig. 22) zeigt, welche die Grenzen angeben, zwischen denen es neben Lösung bei 30° existieren kann. Zweckmäßig geht man von einer in der Nähe von d gelegenen Lösung aus.

Rubidiumtrichromat ist nach Wyrouboff[861, 928]) dimorph, und zwar tritt es in rhombischen und hexagonalen Formen auf, die denen des Ammoniumtrichromats entsprechen. Beide Kristallformen bilden sich nebeneinander. Ihre optischen Eigenschaften sind gleichfalls von Wyrouboff bestimmt. Es

wird von Wasser in $Rb_2Cr_2O_7$ und eine chromsäurereichere Lösung gespalten.

Rubidiumtetrachromat $Rb_2Cr_4O_{13}$ wird dargestellt aus $Rb_2Cr_2O_7$ und sehr konzentrierter CrO_3-Lösung. Im Gegensatz zum Trichromat ist sein Existenzgebiet nur klein, es reicht von c bis b (Fig. 22, Tabelle S. 361). Das Konzentrationsverhältnis in der Lösung $Rb_2O : CrO_3$ muß deswegen so gewählt werden, daß die Lösung einem Punkte zwischen c und b nahe c entspricht (Schreinemakers und Filippo[1040]). Nähere Beschreibungen von $Rb_2Cr_4O_{13}$ fehlen noch.

Cäsiumchromate sind bisher wenig eingehend untersucht, so daß zum Beispiel das sicher existierende Tetrachromat nie dargestellt wurde. Alle sind, wie zu erwarten, wasserfrei.

Cäsiummonochromat Cs_2CrO_4 wird dargestellt durch Verdunsten seiner aus $Ag_2CrO_4 + CsCl$ oder einfacher aus $Cs_2CO_3 + CrO_3$ bereiteten Lösung (Chabrié[1011]), Retgers[937]). Es kristallisiert nach Fraprie[1075]) dimorph 1. rhomboedrisch-hemiedrisch, 2. rhombisch; es scheint, als ob die zweite Form der ersten gegenüber stabil ist, doch sind die näheren Versuchsbedingungen, unter denen die eine oder die andere Form entsteht, nicht festgestellt. Die rhomboedrisch-hemiedrischen Kristalle sind sehr schwach gelb, vom Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}2314$. Temperatur- und Druckänderungen beeinflussen die Form kaum; ihre Löslichkeit nimmt mit der Temperatur stark zu. Die rhombischen Kristalle sind dunkelgelb, vom Achsenverhältnis $0{,}5640 : 1 : 0{,}7577$, isomorph mit der Familie des K_2CrO_4.

Cäsiumbichromat $Cs_2Cr_2O_7$ wird aus Cs_2CrO_4-Lösung durch Zusatz von CrO_3 erhalten (Chabrié[1011]), Fraprie[1075]). Wegen seiner geringen Löslichkeit fällt es schon bei Zusatz geringer Säuremengen aus. Es bildet rote trikline Kristalle, die mit $K_2Cr_2O_7$ isomorph sind. Vielleicht existiert noch eine zweite Form[1075]).

Cäsiumtrichromat $Cs_2Cr_3O_{10}$ scheidet sich aus den Mutterlaugen des Bichromats in dunkelroten, rhomboedrisch-hemiedrischen Kristallen vom Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}5549$ ab. Es ist demnach mit keinem der bekannten Alkalitrichromate isomorph (Fraprie[1075]).

Ammoniumchromate.

Es existieren dieselben Sättigungsstufen wie bei den Kaliumchromaten. Ein von Pohl[691]) beschriebenes basisches Chromat $5(NH_4)_2O \cdot 4CrO_3$ konnte nie wieder erhalten werden. Ebensowenig existieren chromsäurereichere Verbindungen (Rammelsberg[706]) vermutete ein Hexachromat). Alle Ammoniumchromate sind wasserfrei. Aus dem binären System $NH_3 — CrO_3$ können, wie leicht ersichtlich, Ammoniumchromate nicht entstehen, an ihre Stelle treten die Ammoniumimidochromate (s. unten S. 413). Das ternäre System $NH_3 — CrO_3 — H_2O$, das allein die Ammoniumchromate liefern kann, unterscheidet sich von den analogen Systemen der fixen Alkalien noch dadurch, daß die eine Komponente — NH_3 oder $(NH_4)_2O$ — wenigstens bei mittlerer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck nicht als Bodenkörper (flüssig oder fest) auftreten kann, so daß praktisch dies System nach einer Seite hin begrenzt wird durch die gleichzeitig an Ammoniummonochromat und Ammoniakgas gesättigte Lösung.

Für 30° sind die Gleichgewichte dieses ternären Systems von Schreinemakers[1040]) bestimmt worden:

Isotherme von 30° im System $NH_3 - CrO_3 - H_2O$.

Punkte der Fig. 23	Zusammensetzung der gesättigten Lösungen Proz. CrO_3	Proz. NH_3	Bodenkörper
f	6,933	22,348	$(NH_4)_2CrO_4$
	9,965	16,529	"
	14,486	10,780	"
	16,973	8,197	"
n	18,98	6,43	"
	19,728	6,32	"
	22,53	6,37	"
e	27,09	6,87	$(NH_4)_2CrO_4 + (NH_4)_2Cr_2O_7$
	26,92	6,59	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
	26,19	5,70	"
	25,99	5,10	"
m	25,43	4,34	"
	30,16	3,50	"
	35,07	3,22	"
	38,89	3,10	"
d	42,437	3,1483	$(NH_4)_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2Cr_3O_{10}$
	44,08	2,271	$(NH_4)_2Cr_3O_{10}$
	47,45	1,589	"
	52,91	1,107	"
c	54,56	1,0335	"
	56,571	0,9696	$(NH_4)_2Cr_3O_{10} + (NH_4)_2Cr_4O_{13}$
	56,62	0,9496	$(NH_4)_2Cr_4O_{13}$
	58,21	0,7181	"
	58,87	0,6485	"
	59,06	0,648	"
	61,886	0,473	"
	62,481	0,4636	"
b	{ 63,60	{ 0,3991	$(NH_4)_2Cr_4O_{13} + CrO_3$
	{ 63,665	{ 0,4077	$(NH_4)_2Cr_4O_{13} + CrO_3$
	62,944	0,2094	CrO_3
a	62,28	—	"

Diese Werte sind in der Fig. 23 graphisch im üblichen Dreiecksdiagramm dargestellt. Als Komponenten sind $NH_3 - CrO_3 - H_2O$ gewählt, da ja

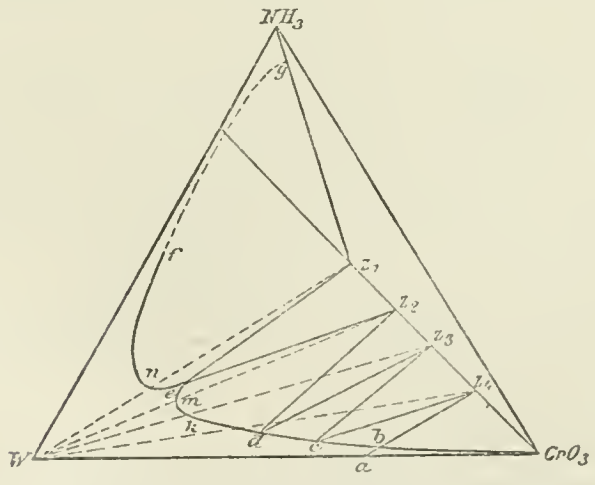


Fig. 23. System $NH_3 - CrO_3 - H_2O$ bei 30°.
$Z_1 = (NH_4)_2CrO_4$, $Z_2 = (NH_4)_2Cr_2O_7$, $Z_3 = (NH_4)_2Cr_3O_{10}$, $Z_4 = (NH_4)_2Cr_4O_{13}$.

$(NH_4)_2O$ als selbständiger Stoff nicht bekannt ist. Diese Wahl der Komponenten bedingt es, daß die festen wasserfreien Chromate nicht wie gewöhnlich durch Punkte auf einer Dreiecksseite dargestellt werden, sondern

da sie ja alle drei Komponenten enthalten — z. B. $(NH_4)_2CrO_4 = 2NH_3 \cdot H_2O \cdot CrO_3$ — innerhalb des Dreiecks liegen, und zwar auf einer durch Punkt CrO_3 gehenden Geraden, weil in allen Chromaten das Verhältnis $NH_3 : H_2O$ dasselbe ist.

Zwischen W und dem die gesättigten Kurven darstellenden Kurvenzug f n e m k d c b a liegen die ungesättigten Lösungen. Alle jenseits dieses Zuges liegenden Punkte entsprechen Systemen gesättigter Lösungen neben festen Stoffen. Wird zu einer starken Ammoniaklösung eine hinreichende Menge CrO_3 gesetzt, so fällt zuerst festes Ammoniummonochromat aus und die gesättigte Lösung entspricht einem Punkte der Kurve f n e, wo das Monochromat Bodenkörper ist. n bedeutet die Löslichkeit von $(NH_4)_2CrO_4$ in reinem Wasser. Wird die CrO_3-Menge vermehrt, so tritt in e als neue Phase $(NH_4)_2Cr_2O_7$ auf, dessen Löslichkeit in reinem Wasser durch Punkt m bezeichnet wird und das bis d Bodenkörper bleibt. Hier bildet sich durch weiteres CrO_3 das $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, das in Punkt c durch $(NH_4)_2Cr_4O_{10}$ ersetzt wird, welches dann bis b bestehen kann. Dem sehr kleinen Zweig a b entsprechen Lösungen mit CrO_3 am Boden (vgl. bei Schreinemakers[1040]).

Sieht man von den Unterschieden ab, die durch das Fehlen von NH_3 als Bodenkörper bedingt werden, so sind in diesem System die Gleichgewichte ganz ähnlich denen der Kaliumsalze.

Zur Darstellung von **Ammoniummonochromat** $(NH_4)_2CrO_4$ verdampft man eine mit Ammoniak neutralisierte Lösung von CrO_3; da mit dem Wasser sich gleichzeitig — besonders in der Wärme — Ammoniak verflüchtigt, so ist es notwendig, dieses in erheblichem Überschuß anzuwenden, weil sonst Gefahr besteht, daß sich dem auskristallisierenden Monochromat auch Bichromat beimischt, wenn sich CrO_3 in der Lösung anreichert. Jaeger und Krüß[922]) ziehen vor, aus fester Chromsäure und Ammoniaklösung (d = 0,90) unter Erwärmen eine konzentrierte Ammoniummonochromatlösung herzustellen und diese durch Abkühlen zur Kristallisation zu bringen. Auch durch Alkohol kann das Salz gefällt werden. Für 30° ist die Grenzlösung, aus der sich noch Monochromat abscheiden kann, durch Punkt e (Fig. 23, Tabelle S. 365) gegeben.

Ammoniummonochromat bildet zitronengelbe Nadeln des monoklinen Systems vom Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}9603 : 1 : 2{,}4452$ und dem Neigungswinkel $\beta = 64^0 47'$ (Muthmann[922]). Muthmanns Messungen sind von Wyrouboff[927]) bestätigt worden, der früher[844]) irrtümlich ganz andere Angaben gemacht hatte (vgl. auch[861]). $(NH_4)_2CrO_4$ ist auffälligerweise nicht mit der Familie des K_2CrO_4 isomorph (Retgers[937]).

Ammoniummonochromat bildet nach Wyrouboff[927]) mit wasserfreiem Natriumsulfat eine Reihe rhombischer und eine Reihe monokliner Mischkristalle, die durch eine Lücke getrennt sind; es besteht also labile Dimorphie; vgl. jedoch hierzu Retgers[937]).

Die Dichte des Ammoniumchromats wurde von Schröder[819]) zu 1,866, von Abbot[825]) zu $d_{12^0} = 1{,}917$, von Jäger und Krüß[922]) zu $d_{11^0} = 1{,}886$ gefunden.

Die Löslichkeit des Salzes beträgt bei 30° 40,46 g in 100 g Wasser (Schreinemakers[1040]). Über die Lösungswärme vgl. S. 320.

Die spezifische Wärme c der Lösungen von 1 Mol $(NH_4)_2CrO_4$ in x Molen H_2O zwischen 22° und 53° hat Marignac[823]) bestimmt:

x =	25	50	100	200
c =	0,7967	0,8767	0,9304	0,9630

Das äquivalente Leitvermögen (λ) von Ammoniumchromatlösungen hat Sherrill[1105]) bei 18° bestimmt. λ geht in $\lambda_{corr.}$ über durch Zusatz der äquivalenten Ammoniakmenge, wodurch die Hydrolyse völlig zurückgedrängt wird:

m =	0,005	0,01	0,02	0,04 g-Äquiv./l
$\lambda_{18°}$ =	121,1	116,4	110,7	103,8 rez. Ohm
$\lambda_{18° corr.}$ =	123,4	118,4	112,5	105,5 „

Bei verschiedenen Temperaturen haben Watkins und Jones[1383]) das Leitvermögen bestimmt und als molares (μ) berechnet:

v =	4	8	16	32	128	512	1024 l/Mol
$\mu_{0°}$ =	99,8	109,3	117,8	126,9	144,0	154,1	152,4 rez. Ohm
$\mu_{15°}$ =	146,0	159,7	173,9	187,9	214	227	227 „ „
$\mu_{25°}$ =	—	193,9	213	230	263	280	279 „ „
$\mu_{35°}$ =	—	230	252	274	312	333	333 „ „

Die Hydrolyse des Ammoniumchromats in 0,05 molarer Lösung bei 18° berechnet Sherrill aus obigen Messungen und aus Verteilungsversuchen zu 2,7 Proz. (vgl. S. 310). Nach einem nicht sehr genauen Destillationsverfahren erhielten Naumann und Rücker[1088]) die folgenden Werte für die Hydrolyse beim Siedepunkt der Lösung:

Gehalt:	1,0	0,4	0,1	0,025	0,0025 g-Äquiv./l
Hydrolyse:	31	32,6	36,8	42,2	49,0 Proz. des NH_3-Gehalts.

Chemische Eigenschaften. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur — bedeutend schneller bei höheren Temperaturen — gibt Ammoniumchromat Ammoniak ab, indem es in Bichromat übergeht (Jäger und Krüß[922])). Beim Erhitzen tritt heftiges Verglimmen ein, wobei grünes, in Säuren ziemlich leicht lösliches Oxyd zurückbleibt[643]). Bei etwa 200° erfolgt ähnlicher Zerfall wie beim Bichromat[954, 1126]). Beim Erhitzen von $(NH_4)_2CrO_4$ in CS_2-Dampf entsteht Sulfid und Oxyd von Chrom[766]). Die Lösung von Ammoniumchromat reagiert infolge der Hydrolyse alkalisch, schmeckt salzig stechend und verliert allmählich NH_3; bei mehrfachem Eindampfen wird, entsprechend der mit steigender Temperatur zunehmenden Hydrolyse, alles Chromat zerstört, und es bleibt schließlich Bichromat neben etwas braunem Oxyd zurück[631, 639, 922]). Über die Reduktion von Ammoniumchromat durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium siehe Paal und Brünjes[1336]).

Ammoniumbichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ wird dargestellt durch Eindampfen einer Lösung, die auf 1 Mol NH_4OH 2 Mole CrO_3 enthält. Da ammoniakreichere Lösungen leicht ihr NH_3 verlieren, so kann man auch aus ihnen Bichromat gewinnen (vgl. oben). Die Grenzlösungen, aus denen sich noch Bichromat bilden kann, entsprechen den Punkten e und d von Fig. 23 und Tabelle S. 365.

Ammoniumbichromat bildet gelbrote Kristalle des monoklinen Systems vom Achsenverhältnis a : b : c = 1,027 : 1 : 1,7665 und dem Neigungswinkel 86° 18′ (Rammelsberg[752]), vgl. auch[637, 727, 747])). Wyrouboff[851]) hat die optischen Eigenschaften der Kristalle untersucht; nach ihm zeigt das Ammoniumbichromat in kristallographischer Beziehung größte Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen triklinen $K_2Cr_2O_7$ (s. S. 354). Nach Duffour[1290]) dagegen ist es mit der monoklinen Form des Kaliumbichromats (S. 356) isomorph.

Für die Dichte gibt Schiff[819]) 2,367, Abbot[825]) 2,15 an.

Die Löslichkeit des Salzes beträgt bei 30° nach Schreinemakers[1040]) 47,17 g $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in 100 g Wasser; auch in absolutem Alkohol ist es erheblich löslich (Reinitzer[1292])). Über die Lösungswärme vgl. S. 320.

Das Salz ist luftbeständig[639]), auch bei 100°[686]). Bei stärkerem Erhitzen tritt unter lebhaftem Verglimmen völlige Zersetzung ein, wobei grünes Cr_2O_3 verbleibt[643, 672]). Über die Wärmetönung bei dieser Zersetzung vgl. S. 320. Neben Stickstoff und Wasser treten dabei noch etwas unzersetztes NH_3[680]), O_2 und NO auf[746]). Bei 168° bis 170° tritt explosionsartige Zersetzung unter Bildung von HNO_3-Nebeln ein.

Eine neuere Untersuchung von Hooton[1115]) zeigt, daß das Ammoniumbichromat, wenn es vorsichtig an der Luft — unterhalb der Entzündungstemperatur 190° — erhitzt wird, sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zersetzt. Das feste Endprodukt ist Chromdioxydhydrat $2CrO_2 \cdot H_2O$*), das bei hoher Temperatur in H_2O, O_2 und Cr_2O_3 zerfällt (ohne Erglühen). Beim Erhitzen des Chromats unter Luftausschluß entsteht grünlich schwarzes $H_2Cr_2O_4$ ($Cr_2O_3 \cdot H_2O$), das bei 400° unter Verglimmen Wasser abspaltet (vgl. auch Maumené[954])).

Die Ammoniumbichromatlösung ist sehr viel schwächer hydrolysiert als die Ammoniummonochromatlösung; Naumann und Rücker[1088]) fanden für eine an Ammoniak 1-normale Lösung den prozentischen Hydrolysengrad beim Siedepunkt zu 0,0108.

Ammoniumtrichromat $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, entdeckt von Siewert[746]), wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Ammoniumdichromat in Salpetersäure (d = 1,39) oder besser durch Auflösen von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in warmer konzentrierter Chromsäurelösung, geringes Eindampfen und Abkühlen (Siewert[746]), Jäger und Krüß[922])). Die für das letzte Verfahren zweckmäßigsten Mengenverhältnisse ergeben sich aus den Bestimmungen Schreinemakers wenigstens für 30°. Da sich zwischen den Punkten d und c (Tab. S. 365, Fig. 23) Trichromat aus den Lösungen abscheidet und dabei das Verhältnis $NH_3 : CrO_3$ fällt, so erhält man die größten Ausbeuten an $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$, wenn man eine nahe d liegende Lösung konzentriert, wobei der Punkt c jedoch nicht erreicht werden darf.

Ammoniumtrichromat kristallisiert in hochroten, stark glänzenden Kristallen des rhombischen Systems vom Achsenverhältnis 0,8446 : 1 : 0,8376 (Wyrouboff[851, 861]), Jaeger und Krüß[922])).

Nach Wyrouboff[860]) bildet das rhombische $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ mit dem monoklinen, dem Ammoniumsalz aber im Typus sehr ähnlichen $K_2Cr_3O_{10}$ drei Reihen Mischkristalle, und zwar ammoniakreiche vom Ammoniumsalztypus, kaliumreiche vom Kaliumsalztypus und schließlich einen neuen hexagonalen Typus bei mittleren Mengen der Komponenten. Wyrouboff hat auch die Abhängigkeit der Kristallform von dem Verhältnis der Komponenten und den Zusammenhang der Kristallformen und der optischen Eigenschaften näher untersucht.

Die Dichte wurde von Jaeger und Krüß[922]) bei 10° zu 2,329 (aus HNO_3 kristallisiert), bei 13° zu 2,342 (aus CrO_3-Lösung) gefunden. Das Salz ist nicht zerfließlich. Es wird bei 160° bis 170° (unter beginnender

*) Siehe Chromichromat S. 397. Ball[1126]) fand bei 185° bis 205° nach 6 Tagen die Zusammensetzung $3CrO_2 \cdot H_2O$.

Zersetzung) braun, bei 190° erfolgt heftige Verpuffung, wobei NO auftritt[922, 1126]. Durch Wasser wird $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ in Bichromat und chromsäurereichere Lösung zerlegt; vgl. Fig. 23 (S. 365), wo dementsprechend die die reinen Trichromatlösungen darstellende Linie WZ_3 das Existenzintervall d c nicht schneidet.

Ammoniumtetrachromat $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ konnte von Siewert[746]) nicht erhalten werden. Zuerst beschrieb es Wyrouboff[863]), der es aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und HNO_3 (d = 1,41) bereitete, später untersuchten es Jaeger und Krüß[922]), die zu seiner Darstellung $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ in warmer HNO_3 (d = 1,39) lösten und langsam erkalten ließen. Am einfachsten dürfte die Darstellung aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und konzentrierter Chromsäurelösung sein, wobei — nach Analogie von $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ — eine in der Nähe von c (Tabelle S. 365 und Fig. 23) gelegene Lösung zu wählen ist, da bei Abscheidung von $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ die Lösung ihre Konzentration in der Richtung nach b ändert, wo sich dem $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ bei weiterer Konzentrierung freies CrO_3 beimischt.

Ammoniumtetrachromat wurde bisher nur in braunroten, kristallographisch nicht meßbaren Krusten erhalten[922]); nach Wyrouboff[860]) ist es mit dem monoklinen $K_2Cr_4O_{13}$ völlig isomorph. Seine Dichte beträgt $d_{15°} = 2{,}343$ (Jaeger und Krüß[922])). Es ist weniger beständig als die niederen Chromate; bei 160° wird es schwarz, schmilzt bei 170° und zersetzt sich ohne stärkere Verpuffung bei 175°, wobei viel NO auftritt, während chromsäurehaltiges Cr_2O_3 verbleibt. Es zieht aus feuchter Luft Wasser an und zerfällt dabei in Bichromat und eine chromsäurereichere Lösung[922]). Vgl. Fig. 23 (S. 365).

Doppelsalze der Alkalichromate.

Diese Verbindungen sind bisher nicht systematisch untersucht worden. Zur Darstellung von Doppelchromaten verschiedener Alkalimetalle wird die Lösung der Komponenten im richtigen Verhältnis zur Kristallisation gebracht. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß zum Teil isomorphe Gemische als „Doppelsalze" beschrieben sind.

Kalium-Natriumchromat $K_3Na(CrO_4)_2$ kristallisiert nach H. Rose[662]) aus einer Lösung der Schmelze von $K_2Cr_2O_7$ und Na_2CO_3 in heißem Wasser beim Erkalten unter Lichtentwicklung in gelben Kristallen von der Dichte 2,719[982]), die nach v. Hauer[740]) mit rhomboedrischem $K_3Na(SO_4)_2$ (Glaserit) isomorph sind. Nach Wyrouboff[849]) und Gossner[1043]) sind sie pseudohexagonal und nehmen K_2CrO_4 in isomorpher Mischung auf. Die pseudohexagonalen, optisch zweiachsigen Zwillingskristalle gehen bei 150° bis 175° in normale hexagonale, optisch einachsige Kristalle über, ohne daß dabei ihre Dichte eine Änderung erleidet. Diese vom Standpunkt der Molekularphysik wichtigen Erscheinungen sind eingehend von Gossner[1043]), Steinmetz[1066]) und Wyrouboff[1084]) untersucht und erörtert worden. Ein Hydrat $3K_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$, mit der Dichte 2,575, hat Zehenter[982]) erhalten.

Kalium-Lithiumchromat $KLiCrO_4$ ist wahrscheinlich hexagonal oder pseudohexagonal, isomorph mit dem analogen Sulfat (Traube[950])). Seine Dichte beträgt $d_{15°} = 2{,}539$[982]).

Kalium-Ammoniumchromat $K(NH_4)CrO_4$ entsteht aus der mit Ammoniak neutralisierten $K_2Cr_2O_7$-Lösung (K_2CrO_4 und $(NH_4)_2CrO_4$ sind nicht

isomorph!) in gelben Nadeln, die leicht Ammoniak verlieren (Johnson[702]), E. Kopp[758])). Das Salz enthält nach Etard $1\,H_2O$. Bildungs- und Lösungswärme sind von Sabatier[897]) bestimmt worden. Zehenter[982]) erhielt gelbe Nadeln von $3K_2CrO_4 \cdot 2(NH_4)_2CrO_4$, von der Dichte $d_{15^0} = 2{,}403$.

Natrium-Ammoniumchromat $NaNH_4CrO_4 \cdot 2H_2O$ (Wyrouboff[844])) bildet Prismen von der Dichte $d_{15^0} = 1{,}842$[982]).

Lithium-Ammoniumchromat $Li(NH_4)CrO_4 \cdot 2H_2O$ bildet gelbbraune Nadeln (Rammelsberg[767])).

Lithiumchromat-Kaliumsulfat $Li_2CrO_4 \cdot K_2SO_4$ kristallisiert im hexagonalen System hemimorph-tetartoedrisch. Es ist deshalb von Interesse, weil es im festen Zustand die Ebene des polarisierten Lichtes dreht, und zwar ist für eine 1 mm dicke Platte der Drehungswinkel $\alpha_D = 1{,}93$ (H. Traube[950])).

Verbindungen von Alkalichromaten mit Mercurisalzen. Kalium- und Ammoniumchromate zeigen eine ausgeprägte Fähigkeit, sich mit Mercurichlorid oder -cyanid zu gut kristallisierten, roten (tetragenen) Doppelsalzen zu vereinigen, über deren näheren Charakter allerdings noch nichts bekannt ist. Diese Verbindungen entstehen beim Konzentrieren oder Abkühlen der gemischten Lösungen ihrer Komponenten, von deren Mengenverhältnis es natürlich abhängt, welche Verbindung sich abscheidet. Eine Aufzählung der bisher dargestellten Doppelsalze mag genügen (Millon[678]), Darby[680]), Richmond und Abel[686]), Rammelsberg[703]), Zepharovich[735]), Wyrouboff[851]), Clarke und Stern[868]), Jaeger und Krüß[922]), Strömholm[1250, 1291, 1356]):

$K_2CrO_4 \cdot 2HgCl_2$[680, 851, 868]),
$2K_2CrO_4 \cdot 3Hg(CN)_2(2H_2O)$ (oder $K_2CrO_4 \cdot 2Hg(CN)_2$)[680, 703, 851, 868, 1291]),
$K_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$[678, 680, 868, 922, 1250]),
$K_2Cr_2O_7 \cdot Hg(CN)_2 \cdot 2H_2O$[851]),
$K_2Cr_2O_7 \cdot 2KCl \cdot 4HgCl_2 \cdot 2H_2O$[1250]),
$2Rb_2CrO_4 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 2H_2O$[1356]),
$Rb_2Cr_2O_7 \cdot 2RbCl \cdot 4HgCl_2 \cdot 2H_2O$[1250]),
$Cs_2CrO_4 \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot H_2O$[1356]),
$Cs_2Cr_2O_7 \cdot Hg(CN)_2$[1356]),
$2(NH_4)_2CrO_4 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 2H_2O$[1356]),
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$[680, 686, 735, 851, 868, 922]),
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 3HgCl_2$[922]),
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 4HgCl_2$[922]),
$3(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$[686, 868, 922]),
$4(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$[922]),
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 2NH_4Cl \cdot 4HgCl_2 \cdot 2H_2O$[1250]),
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 4NH_4Cl \cdot 6Hg(CN)_2 \cdot 4H_2O$[1291]).

(Zahlreiche ähnliche Verbindungen hat Strömholm[1356]) auch von substituierten Amminen hergestellt.)

Kupferchromate. Neben dem neutralen Monochromat kennt man ein gut charakterisiertes basisches Salz, ein Bichromat, Tetrachromat sowie eine Reihe von Doppelsalzen und Kupferamminchromaten.

Kupfermonochromat $CuCrO_4$ wurde von Schulze[968]) und Briggs[1118]) durch Erhitzen einer Lösung von 3 g Kupfercarbonat und 2,4 g CrO_3 in 20 g Wasser im Einschlußrohr auf 200^0 bis 220^0 erhalten, als rotbraunes bis rotes, glänzendes Kristallpulver (kurze Prismen), unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Das Salz zersetzt sich in der Hitze nach folgenden Gleichungen:

$$4\,CuCrO_4 \rightarrow 2(Cr_2O_3 \cdot CuO) + 2\,CuO + 3\,O_2,$$
$$2(Cr_2O_3 \cdot CuO) + 2\,CuO \rightarrow 2\,Cr_2O_3 \cdot Cu_2O + O_2.$$

Die erste Phase ist wahrscheinlich exotherm (L. u. P. Wöhler[1119]).

Kupferchromat gibt Mischkristalle mit $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ [1118]).

Basisches Kupferchromat $3\,CuO \cdot CrO_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht beim Behandeln von $Cu(OH)_2$ oder Kupfercarbonat mit nicht überschüssiger Chromsäure, beim Fällen von Kupfersalzlösungen mit Na_2CrO_4-Lösung und beim wiederholten Auskochen der durch K_2CrO_4 oder $(NH_4)_2CrO_4$ aus Kupfersalzlösungen, am besten in der Siedehitze, gefällten K- oder NH_4-haltigen Niederschläge (siehe unten). Etwa aus der Fällungsflüssigkeit aufgenommene überschüssige Chromsäure kann durch Auswaschen entfernt werden. Der braungelbe Niederschlag verliert bei 260° sein Wasser und ist leicht in Säure und Ammoniak löslich. Basische Kupferchromate finden als braune Farbstoffe Verwendung. Viele ältere Angaben über basisches Kupferchromat sind neuerdings von Gröger[1024]) bestätigt.

Kupferbichromat $CuCr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ entsteht nach Dröge[714]), Schulze[968]) und Gröger[1144]) aus einer chromsauren Lösung von $Cu(OH)_2$*) in braunschwarzen Kristallen, die nach Zambonini[1168]) triklin sind, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6133:1:0{,}5117$ und den Achsenwinkeln $\alpha = 67^0\,2'\,16'$, $\beta = 125^0\,14'\,3''$, $\gamma = 111^0\,26'\,2''$. Seine Dichte beträgt $d_{19^0} = 2{,}286$. Das Salz ist zerfließlich, leicht löslich, geht aber durch Wasser leicht in basisches Salz über. Bei 100° verliert es das Kristallwasser. Kupferbichromat bildet mit Basen leicht Additionsverbindungen, die wohl als Bichromate von Kupferamminkomplexen zu betrachten sind (vgl. unten).

Kupfertrichromat konnte Gröger[1144]) nicht erhalten, wohl aber Kupfertetrachromat $CuCr_4O_{13} \cdot 2\,H_2O$, aus einer Lösung, die $CuO:CrO_3$ im Verhältnis 1 : 3,5 enthielt, in mennigroten, zerfließlichen Kriställchen.

Doppelsalze der Kupferchromate.

Basisches Kaliumkupferchromat $K_2O \cdot 4\,CuO \cdot 4\,CrO_3 \cdot 3\,H_2O$. Aus $CuCl_2$ wird durch K_2CrO_4 ein rostbrauner Niederschlag gefällt, der in Gegenwart von überschüssigem $Cu^{\cdot\cdot}$ dunkelrot und kristallinisch wird und dann die angegebene Zusammensetzung hat. Die braunroten mikroskopischen Prismen gehen bei dauernder Behandlung mit heißem Wasser in basisches Kupferchromat über (Gröger[1024])). Bei Überschuß an K_2CrO_4 bleibt der Niederschlag amorph und ist kalireicher. Aus $CuSO_4$ entstehen durch K_2CrO_4 stets sulfathaltige Niederschläge. Aus beiden Gründen sind die von älteren Autoren aufgestellten Formeln wohl nicht ganz zutreffend. Das analoge Ammoniumsalz konnte Gröger[1024]) nicht rein isolieren; die ammoniumhaltigen Fällungen aus $CuCl_2 + (NH_4)_2CrO_4$ (s. unten) gehen leicht — besonders in der Hitze — durch Wasser in $3\,CuO \cdot CrO_3 \cdot 2\,H_2O$ über[920]).

Ein Doppelsalz des Kupferbichromats, $2\,CuCr_2O_7 \cdot 3(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 6\,H_2O$ (dunkelbraun, gut löslich), haben Krüß und Unger[969]) beschrieben; dieselben Autoren konnten auch eine Verbindung $CuCr_2O_7 \cdot Hg(CN)_2 \cdot 5\,H_2O$ darstellen.

Kupferamminchromate. Sowohl das basische Kupferchromat wie auch das Kaliumkupferchromat geben mit NH_3 schön grüne Lösungen, aus denen sich beim Stehen kristallisierte Verbindungen abscheiden. So erhielten

*) Für 2 Mole CrO_3 wird in der Kälte gerade 1 Mol CuO gelöst.

Malaguti und Sarzeau[673]) ein Salz $(3CuO \cdot 10NH_3) \cdot 2CrO_3 \cdot 2H_2O$, während Briggs[1044]) die Verbindung $CuCrO_4 \cdot 3{,}5NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$ beschrieb und Parravano und Pasta[1103]) die Salze $CuCrO_4 \cdot 4NH_3$ (grüne Prismen) und $CuCr_2O_7 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$ (große schwarze Prismen) darstellten. Alle geben allmählich NH_3 ab und werden von Wasser unter Abscheidung von basischem Chromat zersetzt. Die von Briggs[1020, 1044]) und Gröger[1116]) dargestellten Doppelsalze $K_2Cu(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$ und $(NH_4)_2Cu(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$ kristallisieren gleichfalls gut und werden auch durch Wasser zersetzt. Die Bildungsverhältnisse dieser verschiedenen Stoffe bedürfen bei der offenbar vorhandenen großen Mannigfaltigkeit noch sehr der Aufklärung, auch scheinen die Formeln zum Teil noch nicht sichergestellt.

Von Verbindungen mit organischen Basen, die wohl dieser Klasse zuzurechnen sind, sind zu erwähnen:

Kupferbichromat-4-Pyridin $CuCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$, grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag[1103, 1118]); Kupferbichromat-4-Anilin $CuCr_2O_7 \cdot 4C_6H_5NH_2$, braunes, durch Wasser zersetzliches Pulver[1103]); Kupferbichromat-2-Äthylendiamin $CuCr_2O_7 \cdot 2C_2H_4(NH_2)_2$, ziegelrote Kristalle.

Silberchromate. Bekannt sind nur normales Chromat und Bichromat; das Trichromat konnte bisher nicht erhalten werden.

Silbermonochromat Ag_2CrO_4 scheint in zwei verschiedenen Formen aufzutreten*), einer roten mikrokristallinen und einer grünschwarzen kristallinischen. Ob es sich um echte Polymorphie handelt oder nur um einen durch die Kristallgröße bedingten Farbenunterschied, ist noch nicht festgestellt. Die rote Form erhält man beim Fällen von Silbersalzen mit CrO_4'' oder auch mit Cr_2O_7'', wenn $Ag^{\cdot}$ im Überschuß vorhanden ist; bei Überschuß von Cr_2O_7'' tritt daneben $Ag_2Cr_2O_7$ auf, das durch Wasser zerlegt werden kann (s. unten). Die Temperatur der Fällung spielt keine Rolle. (Freese[785]), Authenrieth[1012]), Margosches[1017])). Die grüne kristallisierte Form entsteht — sehr rein — bei Zersetzung von Silberbichromat mit kaltem oder heißem Wasser oder durch Verdampfen einer Lösung von Ag_2CrO_4 oder $Ag_2Cr_2O_7$ in Ammoniak (s. unten) (Warington[655]), Jäger und Krüß[922]), Authenrieth[1012]), Margosches[1047])). Weitere Bildungsweisen siehe[1047, 1089]).

Die „rote" Form zeigt ziemlich wechselnde Färbung von orange bis dunkelbraunrot; auch die „grüne" Form, die im durchfallenden Licht rot erscheint und deren Pulver gleichfalls rot ist, wechselt in der Farbe von tiefgrün bis grünschwarz. Die Kristalle sind rhombisch[937, 1012]); doch ist Ag_2CrO_4 nicht mit Ag_2SO_4 isomorph, vielleicht aber mit Na_2CrO_4[937]); es gibt mit NH_4NO_3 und KNO_3 Mischkristalle, die gelb bis dunkelrot gefärbt sind (Köhler[1381])). Es scheint, als ob rotes Ag_2CrO_4 durch Erhitzen in die grüne Form übergeführt werden kann.

Die Dichte bei Zimmertemperatur (m) ist nach Schröder[820a]) für Ag_2CrO_4 (grün) $d^m_{4°} = 5{,}536$, für Ag_2CrO_4 (rot) $d^m_{4°} = 5{,}523$; für letztes fanden Baxter und Hines[1137]) $d^{25°}_{4°} = 5{,}625$.

In Wasser ist Silberchromat nur wenig löslich. Für die Löslichkeit (der roten Form) wurden nach verschiedenen Verfahren folgende Werte ermittelt:

*) Köhler[1381]) bestreitet dies mit wenig stichhaltigen Gründen.

Temp.	mg/100 g Wasser	Mol/l $\times 10^5$	Bestimmt aus	Autor
18°	2,52	7,6	elektr. Leitvermögen	Kohlrausch[1117])
18°	2,56	7,7	kolorimetrisch	Whitby[1166])
25°	etwa 2,0*)	6,0*)	Potentialmessungen	Abegg u. Cox[1122])
25°	2,9	8,7	Gleichgew. von $Ag_2C_2O_4$ und Ag_2CrO_4	Abegg u. Schäfer[1068])
25°	4,1	12,5	Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Ammoniak	Sherrill[1105])
27°	3,41	10,3	kolorimetrisch	Whitby[1166])
35°	5,4	16,5	Gleichgewicht mit JO_3'	Haehnel (s. unten)
50°	5,34	16,1	kolorimetrisch	Whitby[1166])
100°	4,1	12,4	—	Carpenter[930])

*) Nicht sicher.

Unwahrscheinlich hoch sind die von Young[956]) sowie von de Koninck und Nihoul[940]) angegebenen Zahlen.

Das Löslichkeitsprodukt $L = [Ag^{\cdot}]^2 \cdot [CrO_4'']$ wird von Abegg und Schäfer[1068]) aus dem Gleichgewicht von Ag_2CrO_4 neben $Ag_2C_2O_4$ mit Lösungen zu $2{,}64 \times 10^{-12}$ (25°) angegeben; Sherrill[1105]) fand aus der Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Ammoniak $L = 9 \times 10^{-12}$ (25°) und Haehnel aus dem Gleichgewicht $2AgJO_3 + CrO_4'' \rightleftarrows Ag_2CrO_4 + 2JO_3'$ $L = 17{,}7 \times 10^{-12}$ (35°) (vgl. hierzu Band II 1, S. 724 u. 856). Die Löslichkeit von Ag_2CrO_4 in Nitratlösungen hat Carpenter[900]), in Salpetersäure und Ammoniak verschiedener Konzentration Sherrill[1105]) bestimmt. Durch $Ag^{\cdot}$ und CrO_4'' wird die Löslichkeit normal vermindert, doch soll in konzentrierten K_2CrO_4-Lösungen eine Löslichkeitserhöhung eintreten (Margosches[1047])). Nach diesem Autor soll die Löslichkeit in Säuren von der Teilchengröße des Silberchromats, seinem Alter u. dgl. abhängen (s. auch[1023])), auch soll das grüne Ag_2CrO_4 eine geringere Löslichkeit zeigen als das rote. Außer den Mineralsäuren löst auch Essigsäure merklich Ag_2CrO_4, nicht aber Eisessig[1089]). Die im Verhältnis zu AgCl große Löslichkeit von Ag_2CrO_4 erklärt sein Verhalten als „Indikator" bei der Titration von Cl' durch $Ag^{\cdot}$ nach Mohr; solange noch Cl' in merklicher Menge in Lösung ist, wird alles Ag_2CrO_4 in AgCl verwandelt; erst nach Verschwinden von Cl' tritt das dunkelrote Ag_2CrO_4 auf, das das Ende der Reaktion anzeigt.

Das spezifische elektrische Leitvermögen $\varkappa_t$ gesättigter Lösungen bei verschiedenen Temperaturen fand Kohlrausch[1117]):

	für	0,26°	14,82°	17,07°	18°	30,76°	37,30°	75°
$10^6 \cdot \varkappa_t =$		6,67	15,61	17,78	18,6	35,0	46,0	(160) rez. Ohm

(Der letzte Wert ist unsicher.)

Aus einer Lösung von Silberchromat in heißem konzentrierten Ammoniak scheiden sich gelbe Kristalle von

4-Ammoniak-Silberchromat $[Ag \cdot 4NH_3]_2CrO_4$ ab (Mitscherlich[616])). Das Salz ist tetragonal, vom Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}5472$[922]), seine Dichte ist 2,717 (Topsoe); es liefert bei Zersetzung in der Hitze grünes Ag_2CrO_4.

Silberbichromat $Ag_2Cr_2O_7$ entsteht — meist neben Ag_2CrO_4 —, wenn $Ag^{\cdot}$ durch Alkalibichromatlösungen gefällt wird. In reinem Zustande erhält man es durch Mischen einer heißen, mit 10 bis 12 Proz. HNO_3 versetzten Silbernitratlösung mit Kaliumbichromatlösung oder einer neutralen

$AgNO_3$-Lösung mit Chromsäurelösung; das Salz kristallisiert beim Erkalten aus (Authenrieth[1012])). Silberbichromat wird von Wasser in der Hitze und Kälte zersetzt, und zwar so lange, bis (bei 35°) die Konzentration an freier Chromsäure 0,0277 Mole/Liter erreicht hat*); diese Konzentration an freier Chromsäure ist also bei der Darstellung mindestens erforderlich, um reines Bichromat zu liefern. Sherrill[1105]) hat gefunden, daß Ag_2CrO_4 von Salpetersäure, die stärker ist als 0,075 normal, in $Ag_2Cr_2O_7$ verwandelt wird, während dieses durch eine Säure geringerer Konzentration umgekehrt in Ag_2CrO_4 übergeführt wird. Vgl. hierzu auch Spitalsky[1330]). $Ag_2Cr_2O_7$ kristallisiert in roten bis braunroten[655, 1012]) oder stahlgrau-jodfarbigen oder schwarzen Kristallen[639, 1021]), die nach Schabus[708]) triklin sind. Es kann nach Köhler[1381]) mit NH_4NO_3 gefärbte Mischkristalle bilden. Van Name und Bothworth[1167]) beobachteten auch die Bildung blaßgelber bis scharlachroter Mischkristalle mit dem rhombischen Silbersulfat mit einem Höchstgehalt von 4 Molar-Proz. $Ag_2Cr_2O_7$; diese Mischkristalle entstehen aus $^1/_4$- bis $^1/_2$-norm. Schwefelsäure, die neben Silbersulfat etwa 1 Molar-Proz. Cr_2O_7 enthält.

Die Dichte des Silberbichromats beträgt nach Schröder[850a]) 4,669, nach Baxter und Hines[1137]) $d^{25°}/_{4°} = 4{,}770$.

Von einer Löslichkeit in Wasser kann man wegen der eintretenden Zersetzung nicht sprechen**); aus der Löslichkeit in Chromsäurelösungen ist versucht worden, das Löslichkeitsprodukt zu berechnen (vgl. Band II 1, S. 856), wobei aber die Unsicherheit über die Konzentration von Cr_2O_7'' in Chromsäurelösungen im Wege steht. Jedenfalls steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, wie aus den Darstellungsmethoden hervorgeht. In Salpetersäure und Ammoniak ist $Ag_2Cr_2O_7$ leicht löslich (Waring ton[655])). Die Löslichkeit in Salpetersäure hat Sherrill[1105]) bestimmt. Mit Pyridin bildet es $(Ag \cdot 3C_5H_5N)_2Cr_2O_7$, orange Platten, und $(Ag \cdot 2C_5H_5N)_2Cr_2O_7$, orange Prismen (Briggs[1118])).

Doppelsalze von Silberchromat entstehen durch Umsetzung von Silbernitrat mit konzentrierter Alkalichromatlösung im Überschuß nach längerem Stehen. Sie bilden lebhaft rote, sehr kleine Kriställchen, die durch Wasser unter Abscheidung von Ag_2CrO_4 zersetzt werden, von der Zusammensetzung Silber-Kaliumchromat $Ag_6K_2(CrO_4)_3$, Silber-Ammoniumchromat $Ag_6(NH_4)_2(CrO_4)_3$ (Gröger[1098, 1116])).

Silber-Uranylchromat $Ag_4UO_2(CrO_4)_3$ siehe unter Uran.

Ein Doppelsalz von Silberbichromat mit Quecksilbercyanid, $Ag_2Cr_2O_7 \cdot Hg(CN)_2$, haben Darby[680]) sowie Krüß und Unger[969]) beschrieben.

Goldchromate. Goldchloridlösungen geben mit CrO_4'' keinen Niederschlag. Durch Umsetzung von Ag_2CrO_4 mit $AuCl_3$ entsteht eine orangefarbige Goldchromatlösung, in der $Au : CrO_3 = 2 : 3$, wonach also neutrales Chromat vorhanden wäre. Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich etwas Gold ab, und die rote Mutterlauge hinterläßt Kristalle von $Au_2(CrO_4)_3 \cdot CrO_3$ (Orlow[1106])).

Berylliumchromat $BeCrO_4 \cdot H_2O$ erhielt Glaßmann[1102]) beim Eindampfen einer konzentrierten, mit Berylliumcarbonat neutralisierten Chromsäurelösung in rötlichgelben, monoklinen Kristallen, die durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Berylliumchromats $BeCrO_4 \cdot 6Be(OH)_2$

*) Siehe Bd. II 1, S. 856.

**) Eine von Mayer[1021]) ausgeführte Löslichkeitsbestimmung bedarf noch der näheren Deutung.

zersetzt wurden. Weder Orlow[1287]) noch Bleyer und Moormann[1245]) konnten Glaßmanns Befund bestätigen, doch stellten sie fest, daß Chromsäurelösungen genau 1 Mol $Be(OH)_2$ auf 1 Mol CrO_3 aufnehmen, wodurch die Bildung des neutralen Chromats in Lösung jedenfalls gesichert erscheint. Bei der Umsetzung von Berylliumsalzlösungen mit äquivalenten Mengen von Chromaten löst sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auf[1245]); wird aber Chromat im Überschuß verwendet, so entstehen gelbe Niederschläge von stark basischen Berylliumchromaten mit etwa 5 bis 15 Molen BeO auf 1 CrO_3, von denen viele analysiert wurden; inwieweit wirkliche Verbindungen vorlagen, läßt sich nicht sagen. Saure Salze konnten nicht erhalten werden.

Magnesiumchromat. Es ist bisher nur das normale Chromat bekannt, das durch Verdunsten einer Lösung von MgO in Chromsäurelösung erhalten wird. Je nach der Temperatur entstehen verschiedene Hydrate.

$MgCrO_4 \cdot 7H_2O$ bildet durchsichtige zitronengelbe Säulen (Vauquelin[631])), die nach Messungen von Grailich[713]) rhombisch und mit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ isomorph sind, vom Achsenverhältnis 0,9901 : 1 : 0,5735. Die Hauptbrechungsexponenten betragen

für D-Linie $n_\alpha = 1{,}5211$, $n_\beta = 1{,}5500$, $n_\gamma = 1{,}5680$
für C-Linie $n_\alpha = 1{,}5131$, $n_\beta = 1{,}5415$, $n_\gamma = 1{,}5633$

und der wahre Winkel der optischen Achsen $2V = 75^0\,28'$ (Topsoe und Christiansen[818]), vgl. auch [712])).

Die optischen Eigenschaften der Mischkristalle von $MgCrO_4 \cdot 7H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ sind von Fock[855]) untersucht worden. Vgl. auch[887]).

Für die Dichte wurde gefunden $d_{15^0} = 1{,}66$ (Kopp), $d = 1{,}75$ (Bödeker[733])), $d_{16^0} = 1{,}761$ (Abbot[825])). Die Löslichkeit des Hydrates ist sehr groß; bei 18° lösen 100 g Wasser 72,3 g $MgCrO_4$ (Mylius und Funk[977])). Nach Wyrouboff[923]) verliert $MgCrO_4 \cdot 7H_2O$ an der Luft $2H_2O$, sodann bei 120° weitere $3H_2O$, während das letzte H_2O nur unter Zersetzung fortgeht.

$MgCrO_4 \cdot 5H_2O$ kristallisiert nach Wyrouboff[923]) oberhalb 30°; es bildet große, gelbe, durchsichtige, trikline Kristalle vom Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}5883 : 1 : 0{,}5348$ und den Achsenwinkeln $\alpha = 76^0\,9'$, $\beta = 97^0\,7'$, $\gamma = 108^0\,14'$, isomorph mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Die Dichte des 5-Hydrates ist 1,954; bei 120° verliert es $3H_2O$ (Wyrouboff[923])).

Lösung von Magnesiumchromat. Die Dichte der bei 18° gesättigten Lösung (42 Proz. $MgCrO_4$) beträgt 1,422 (Mylius und Funk[977])). Von Slotte[862]) rühren folgende Dichtebestimmungen her:

Proz. $MgCrO_4$	t	$d^{t^0}/_{4^0}$
12,31	13,6°	1,0886
21,86	14,5°	1,1641
27.71	13,6°	1,2170

Heydweiller[1247]) fand:

g-Äquiv./l	0,1234	0,247	0,617	1,234	2,468	4,936
$d^{18^0}/_{18^0}$	1,00857	1,01710	1,04178	1,0818	1,1596	1,3052

Für das elektrische Äquivalentleitvermögen (Λ) fand Walden[911]) bei 25°:

v =	32	64	128	256	512	1024 l/g-Äquiv.
Λ_{25^0} =	80,6	90,6	98,9	107,2	114,3	119,9 rez. Ohm.

Für konzentriertere Lösungen bei 18° teilen Clausen[1204]) und Heydweiller[1247]) die folgenden Zahlen mit:

$v =$	8,1	4,05	1,62	0,81	0,405	0,203 l/g-Äquiv.
$\Lambda_{18°} =$	54,86	48,99	41,07	34,17	24,85	12,23 rez. Ohm.

Doppelsalze des Magnesiumchromates. Zur Darstellung der Doppelsalze werden die Lösungen der Komponenten gemischt oder die Bichromate mit MgO oder $MgCO_3$ neutralisiert und die entstehende Lösung zur Kristallisation abgekühlt oder verdunstet. Es ist eine unverkennbare Analogie mit den Doppelsulfaten $M_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ vorhanden.

Kalium-Magnesiumchromat. Das 6-Hydrat $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ entsteht nur bei tiefer Temperatur (— 10°) in zitronengelben Kristallen[1045]). Bei gewöhnlichen Temperaturen beständig ist $K_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$[645, 734, 1098]), nach Wyrouboff[939]) triklin pinakoidal (Messungen bei Groth, Chemische Kristallographie S. 500). Seine Dichte beträgt 2,600 nach Schröder[811]), nach Abbot[825]) $d_{19°} = 2{,}59$. 100 g Wasser lösen bei 20° 28,2, bei 60° 34,4 g Salz.

Rubidium-Magnesiumchromat $Rb_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, zitronengelb, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig[1045]); monoklin, vom Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}7526 : 1 : 0{,}4953$, dem Neigungswinkel $\beta = 104° 49'$, der Dichte $d_{20,4°} = 2{,}466$[1205, 1248]).

Cäsium-Magnesiumchromat $Cs_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, zitronengelb, ist sehr beständig[1045]); monoklin, vom Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}7431 : 1 : 0{,}4888$, dem Neigungswinkel $\beta = 106° 4'$, der Dichte $d_{20,4°} = 2{,}747$[1205, 1248]).

Ammonium-Magnesiumchromat $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, gelbe monokline Kristalle, $a : b : c = 0{,}7517 : 1 : 0{,}4920$, $\beta = 106° 7'$, isomorph mit dem Sulfat und mit Cäsium- und Rubidium-Magnesiumchromat[673, 713, 1045, 1116, 1248]). Seine Dichte beträgt $d_{16°} = 1{,}84$ nach Abbot[825]), $d_{20,4°} = 1{,}832$ nach Tutton und Porter[1248]).

Natrium-Magnesiumchromat $Na_2Mg(CrO_4)_2 \cdot 3H_2O$, gelbe vierseitige Prismen[898]), die bei 200° in Anhydrid übergehen.

Calciumchromate. Von den Calciumsalzen der Chromsäure sind eingehender das Mono- und Bichromat sowie ein basisches Salz untersucht. Außerdem kennt man noch ein Tetrachromat.

Calciummonochromat $CaCrO_4$ hat technische Bedeutung als Zwischenprodukt bei der Herstellung der Alkalichromate (vgl. S. 293) und als gelber Farbstoff. In kleinem Maßstabe kann es durch Umsetzung von $CaCl_2$ mit Na_2CrO_4 (nicht K_2CrO_4, das Doppelsalze bildet! vgl. unten) erhalten werden, einfacher jedoch durch Neutralisieren von Chromsäurelösung mit Calciumhydroxyd unter Kühlung, wobei sich durch Übersättigung recht konzentrierte Lösungen darstellen lassen, die je nach den Bedingungen bei der Kristallisation Anhydrid oder eine Anzahl von Hydraten ergeben können (v. Foullon[931]), Mylius und v. Wrochem[996])). Diese Hydrate sind dadurch merkwürdig, daß ihre Umwandlungen zum Teil sehr langsam verlaufen und — soweit experimentell verfolgbar — nicht umkehrbar sind. So gehen z. B. die wasserreicheren Hydrate bei höheren Temperaturen in Anhydrid über. Dieses und die niederen Hydrate nehmen aber bei niederen Temperaturen kein Wasser wieder auf. Mit diesem Verhalten stimmt überein, daß die einzelnen Formen (mit einer Ausnahme) Löslichkeitslinien besitzen, die auf weite Strecken nebeneinander herlaufen ohne sich zu schneiden, so daß bei derselben Temperatur mehrere Hydrate mit ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht

sein können, ohne daß — auch bei Gegenwart von Keimen — Umwandlung in die stabilste, wenigst lösliche Form eintritt. Hiermit hängt es wohl auch zusammen, daß bei der Auflösung einiger Formen Sättigung nur sehr langsam eintritt; andererseits werden Übersättigungserscheinungen nur sehr langsam aufgehoben. Über die möglichen Ursachen dieser Erscheinungen siehe Mylius und v. Wrochem[996]).

Das 2-Hydrat $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$ tritt in zwei Formen auf: monoklin (α-Form) und rhombisch (β-Form); beobachtet wurde bisher nur ein Übergang der ersten in die zweite, die auch nach Lage ihrer Löslichkeitslinie (Fig. 24)

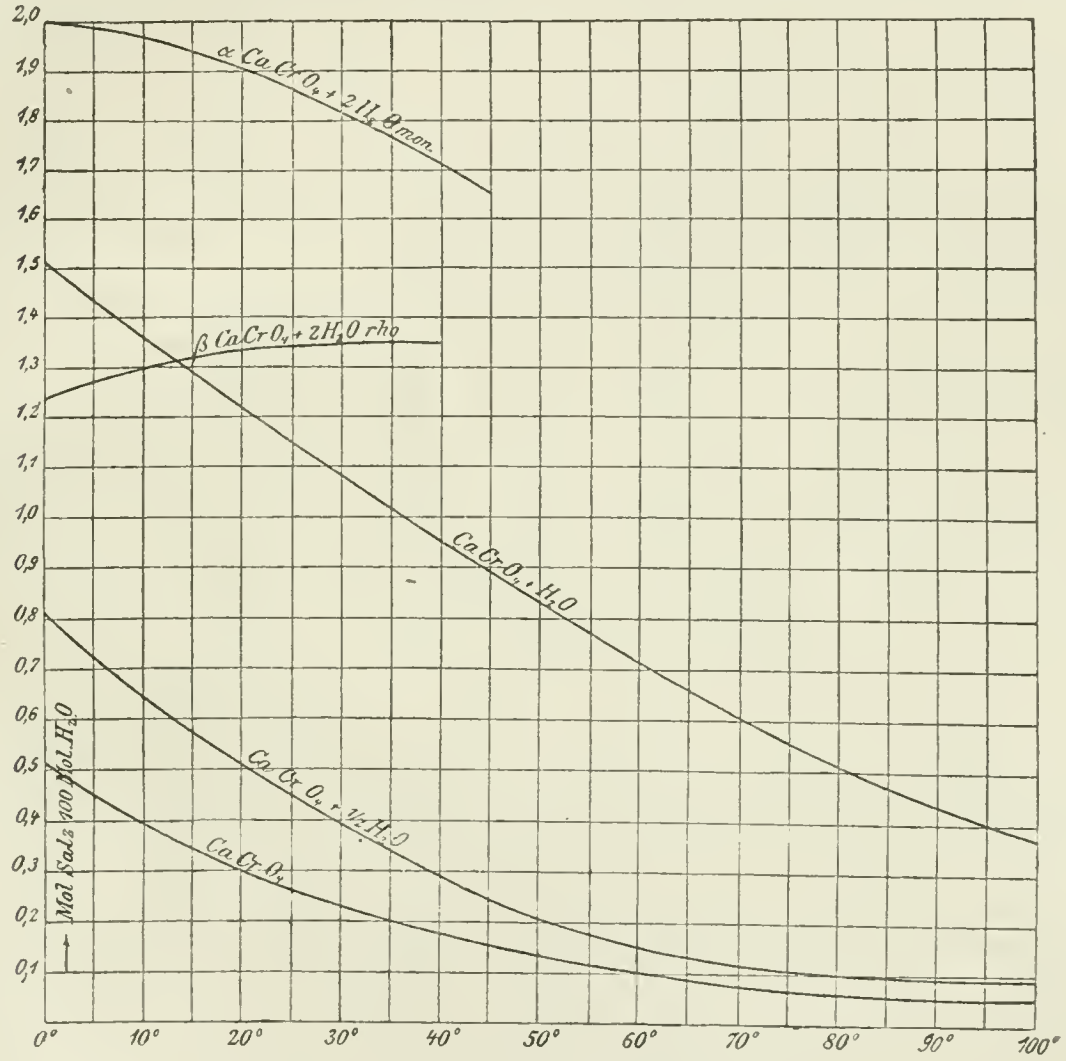


Fig. 24. Löslichkeit der Calciumchromate.

überall die stabile ist. Die älteren kurzen Angaben über das 2-Hydrat[694, 746, 783]) beziehen sich wohl auf die β-Form.

α-Calciumchromat-2-Hydrat. Eine bei 0° aus CrO_3 und CaO hergestellte 25 proz. Lösung von $CaCrO_4$ ist stark übersättigt und scheidet bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit bernsteingelbe, spitze Kristalle ab (häufig Zwillinge), die monoklin und mit Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) isomorph sind, mit dem sie auch Mischkristalle bilden (Mylius u. v. Wrochem[996])). Ihre Formen wurden von v. Foullon[931]) gemessen, ließen aber keine Berechnung des Achsensystems zu. Diese Form ist im ganzen Existenzbereich labil; sie verwittert sehr leicht. Ihre Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen beträgt (vgl. Fig. 24):

0°	20°	30°	45°	
14,75	14,22	13,89	12,53	Proz. $CaCrO_4$.

Die Dichte der bei 18° gesättigten Lösung mit 14,3 Proz. $CaCrO_4$ ist 1,149[996]).

β-Calciumchromat-2-Hydrat. Bleibt α-2-Hydrat mit Lösung in Berührung, so treten nach einigen Tagen neue, etwas dunklere Kristalle der β-Form auf, während die ersten völlig verschwinden. β-2-Hydrat scheidet sich auch unmittelbar bei längerem Stehen einer 15proz. Lösung ab (Mylius und v. Wrochem[996]), v. Foullon[931])). Diese Form ist rhombisch, vom Achsenverhältnis a:b:c = 0,6942:1:0,7388 (Messungen von Fock[996])).

Die Kristalle verwittern langsam an der Luft, verlieren bei 100° alles Kristallwasser. Oberhalb 14° sind sie gegen 1-Hydrat labil. Die Löslichkeit beträgt (vgl. Fig. 24, S. 377) bei

0°	14°	18°	19,5°	30°	40°	
9,8	10,0	10,3	10,4	10,4	10,4	Proz. $CaCrO_4$,

ist also durchweg geringer als die der α-Form; im Gegensatz zu dieser nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur etwas zu. Die bei 18° gesättigte Lösung mit 10,3 Proz. $CaCrO_4$ hat die Dichte 1,105[996]).

Das 1-Hydrat $CaCrO_4 \cdot H_2O$ entsteht beim Verdampfen einer $CaCrO_4$-Lösung zwischen 30° und 70° und aus den beiden 2-Hydraten in ihrer gesättigten Lösung bei 30° nach mehreren Tagen, desgleichen beim Fällen einer 10proz. $CaCrO_4$-Lösung in der Wärme durch Alkohol und aus lauwarmen Lösungen von $CaCl_2 + Na_2CrO_4$ (Mylius und v. Wrochem[996])). Es kristallisiert nach Messungen von v. Foullon[931]) rhombisch, mit dem Achsenverhältnis a:b:c = 0,6296:1:0,6404 (vgl. auch Wyrouboff[939])). Die Kristalle wechseln sehr leicht ihren Habitus. Ihre Dichte ist $d_{15°} = 2{,}793$ (Wyrouboff[939])). Sie verwittern kaum merklich[996]). Die Löslichkeit beträgt nach Mylius und v. Wrochem[996]) (vgl. Fig. 24, S. 377) bei

0°	8°	13°	18°	25°	40°	60°	75°	90°	100°	
11,5	10,8	10,3	9,6	9,1	7,8	5,7	4,6	3,6	3,1	Proz. $CaCrO_4$.

Unterhalb 14° ist danach das 1-Hydrat löslicher, somit unbeständiger als das β-2-Hydrat. Die Dichte der bei 18° an 1-Hydrat gesättigten Lösung mit 9,6 Proz. $CaCrO_4$ ist 1,096[996]).

Das $^1/_2$-Hydrat $CaCrO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ entsteht durch doppelte Umsetzung bei 100°; es wird rein erhalten beim Erhitzen einer 15proz. $CaCrO_4$-Lösung mit der gleichen Raummenge Glycerin auf 100° (Mylius und v. Wrochem[996])). Es bildet kleine, oktaedrische Kristalle mit starker Doppelbrechung, wahrscheinlich rhombisch (Fock[996])). Das Halbhydrat verwittert nicht. Das Kristallwasser wird vollständig erst bei 400° abgegeben. Seine Löslichkeit beträgt nach Mylius und v. Wrochem[996]) (vgl. Fig. 24, S. 377) bei

0°	19°	31°	38,5°	50°	60°	70°	100°	
6,8	4,4	3,7	2,6	1,6	1,1	1,1	0,8	Proz. $CaCrO_4$.

Die Sättigung tritt sehr langsam ein. Die Löslichkeit ist somit in ihrem ganzen Verlaufe niedriger als die der höheren Hydrate, so daß eine Umwandlung in diese auch bei tiefen Temperaturen nicht zu erwarten ist. Die Dichte der bei 18° an $^1/_2$-Hydrat gesättigten Lösung (mit 4,4 Proz. $CaCrO_4$) ist 1,044[996]).

Das Anhydrid $CaCrO_4$ erhält man am besten durch Entwässern der Hydrate bei hoher Temperatur, weil alle gefällten Produkte wasserhaltig sind (Mylius und v. Wrochem[996])). In kristallisiertem Zustand wird es durch

Schmelzen mit $CaCl_2$ erhalten (Bourgeois[845]). Die Löslichkeit des Anhydrids beträgt nach Mylius und v. Wrochem[996]) (vgl. Fig. 24, S. 377) bei

0°	19°	31°	50°	60°	70°	100°
4,3	2,27	1,89	1,11	0,82	0,79	0,42 Proz. $CaCrO_4$.

Die Löslichkeit ist also durchweg niedriger als die der Hydrate. Das Anhydrid ist die stabilste Form. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt nur sehr langsam, was durch Messung des elektrischen Leitvermögens von Kohlrausch[1018, 1117]) bestätigt wurde. Die Dichte der bei 18° an Anhydrid gesättigten Lösung (mit 2,3 Proz. $CaCrO_4$) ist 1,023.

Das Äquivalentleitvermögen Λ von $CaCrO_4$ ist bei 18° nach Kohlrausch[1054a]):

g-Äq./l =	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
$\Lambda_{18°}$ =	106,9	102,1	93,12	85,03	76,56	65,93	58,77	52,53	45,03	38,98

Hieraus berechnet sich Λ_∞ durch Extrapolation zu 123.

Bei verschiedenen Temperaturen haben Hosford und Jones[1193]) (0° bis 35°) und Howard und Jones[1279]) (35° bis 65°) das Leitvermögen bestimmt und als molares berechnet (die beiden Reihen bei 35° — aus demselben Laboratorium — stimmen nicht sonderlich überein):

v =	8	16	32	128	512	1024	2048	4096 l/Mol
$\mu_{0°}$ =	62	69	77	97	114	119	—	124 rez. Ohm.
$\mu_{12,5°}$ =	86	96	108	135	160	168	—	173 „
$\mu_{25°}$ =	113	126	142	179	212	223	—	230 „
$\mu_{35°}$ =	134	147	169	214	255	270	—	279 „
$\mu_{35°}$ =	137	155	174	221	264	279	288	— „
$\mu_{50°}$ =	168	192	218	278	337	355	367	— „
$\mu_{65°}$ =	200	229	260	337	412	428	446	— „

In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich beim Schmelzpunkt 0,547 Proz. $CaCrO_4$ (Guthrie[840]).

Doppelsalze von Calciumchromat können erhalten werden durch Neutralisieren von Bichromatlösungen mit CaO (Schweitzer[677]) oder durch doppelte Umsetzung von Calciumchlorid mit sehr konzentrierten überschüssigen Chromatlösungen (Gröger[1098, 1116]).

Calcium-Kaliumchromat $CaK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$[677, 1098]) bildet zitronengelbe, glänzende, trikline Kristalle[706, 939]). Über Dimorphie der Kristalle siehe [1132, 1133]). Bei 100° entsteht nach Duncan[687]) ein 1-Hydrat. Barre[1332]) gibt dagegen an, daß das 2-Hydrat bei 60° (unter einer bestimmten Kaliumchromatlösung) in Anhydrid übergeht; das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt. Einige kalkreichere Doppelsalze sind beschrieben [677, 694]), aber nicht hinreichend charakterisiert worden; das Gleiche gilt für die Verbindungen von K_2CrO_4 mit $CaSO_4$[827]).

Calciumbichromat entsteht in Form seines 3-Hydrates $CaCr_2O_7 \cdot 3H_2O$ durch Verdunsten einer Lösung von $CaCrO_4$ in Chromsäure in gelblichbraunen bis rötlichen, sehr zerfließlichen Schuppen. Es verliert beim Erhitzen alles Wasser und schmilzt dann zu rotbrauner Flüssigkeit (Vauquelin[631]), Bahr[694]]).

Calciumtetrachromat wird von Mylius und v. Wrochem[996]) nur erwähnt.

Basisches Calciumchromat $Ca_2CrO_5 \cdot 3H_2O$. Beim Übersättigen von Chromsäurelösung mit $Ca(OH)_2$ entsteht zuerst ein hellgelber, voluminöser

Niederschlag, aus dem nach mehreren Tagen sich große polyedrische Kristalle dieser Verbindung bilden, welche auch aus Na_4CrO_5 und $CaCl_2$ entsteht (v. Foullon[931]), Mylius und v. Wrochem[996])). Die Kristalle sind monoklin[931]), vom Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}0311:1:0{,}6500$ mit dem Neigungswinkel $98^0\,13'$. Sie geben erst bei 135^0 einen Teil ihres Wassers ab. Bei 18^0 löst sich ein Teil in etwa 230 Teilen Wasser.

Noch basischere Verbindungen sind nicht wahrscheinlich.

Strontiumchromate. Strontiummonochromat $SrCrO_4$ fällt aus stark verdünnten neutralen Strontiumsalzlösungen durch CrO_4'' in kurzen, dicken Prismen von hexagonalem Habitus aus; aus konzentrierteren Lösungen bilden sich lange, sehr feine Nadeln, so daß vielleicht Dimorphie vorliegt (wobei die Nadeln die stabile Form bilden). Diese Kristallformen können zum sicheren mikrochemischen Nachweis des Strontiums dienen (Authenrieth[1041])). Essigsäure verhindert die Fällung (durch Bildung von $HCrO_4'$ bzw. Cr_2O_7''-Ionen). Durch Schmelzen von gefälltem Strontiumchromat mit $SrCl_2$ erhielt Bourgeois[845]) rhombische Blättchen. Die Dichte des Salzes ist 3,353 (Schröder[811])). Nach Fresenius[930]) löst sich 1 Teil $SrCrO_4$ bei 15^0 in 831,8 Teilen Wasser (vgl. auch [871])). Auch die Löslichkeit in verdünnten Ammoniumsalzlösungen und verdünntem Alkohol hat Fresenius[930]) bestimmt. In allen Säuren ist $SrCrO_4$ leicht löslich. Geschmolzenes $NaNO_3$ löst bei seinem Schmelzpunkt 2,13 Proz. $SrCrO_4$ (Guthrie[890])).

Strontiumbichromat $SrCr_2O_7 \cdot 3H_2O$ kristallisiert aus einer Lösung von $SrCrO_4$ in H_2CrO_4 (Bahr[694]), Wyrouboff[938])) und bildet sich auch beim Behandeln von frisch gefälltem $SrCrO_4$ mit festem CrO_3 (Preis und Raymann[854])). Bei allen Temperaturen entsteht dasselbe Hydrat. Es bildet große, rotbraune Kristalle von der Farbe des Ferricyankaliums[694]), monoklin, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6023:1:0{,}5460$ und dem Neigungswinkel $\gamma = 87^0\,28'$ (Wyrouboff[938])). Die Hauptbrechungsexponenten für die D-Linie sind $n_\alpha = 1{,}7146$, $n_\beta = 1{,}7174$, $n_\gamma = 1{,}812$, der wahre Winkel der optischen Achsen $2V_D = 20^0\,28'$. Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, verliert sein Kristallwasser vollständig bei 110^0 [938]).

Strontiumtrichromat $SrCr_3O_{10} \cdot 3H_2O$ wurde von Preis und Raymann[854]) aus $SrCrO_4$ und viel Chromsäure dargestellt. Es bildet granatrote, sehr zerfließliche Kristalle.

Doppelsalze von Strontiumchromat erhielt Gröger[1098, 1116]) durch doppelte Umsetzung von Strontiumsalzen mit konzentrierten überschüssigen Chromatlösungen: Strontium-Kaliumchromat $SrK_2(CrO_4)_2$, hellgelbe, durch Wasser zersetzliche Kristallkörner[1098, 1332]); Strontium-Ammoniumchromat $Sr(NH_4)_2(CrO_4)_2$, hellgelbe, kugelige Kristallaggregate, durch Wasser zersetzlich [1116]).

Ähnlich wie bei den Alkalichromaten sind hier noch Additionsverbindungen mit Quecksilbersalzen bekannt, nämlich $(SrCrO_4 \cdot 3HgCl_2)_2 \cdot HCl$ und $SrCr_2O_7 \cdot SrCl_2 \cdot 4HgCl_2 \cdot H_2O$ [982a]).

Bariumchromate. Bariummonochromat $BaCrO_4$ wird amorph erhalten durch Fällen einer Bariumsalzlösung mit CrO_4''- oder Cr_2O_7''-Ionen. Im kristallisierten Zustande kann es dargestellt werden durch Schmelzen des gefällten $BaCrO_4$ oder von Kalium- und Natriumchromat mit Bariumchlorid und Auslaugen der Masse (Bourgeois[845])). Das amorphe $BaCrO_4$ ist blaß zitronengelb und wird beim Glühen dunkler (Moser[639])). Die Kristalle gehören dem rhombischen System an und sind isomorph mit $BaSO_4$ [845]). Für die

Dichte des nicht kristallisierten $BaCrO_4$ wird angegeben: 3,90, 4,3[819]), 4,49[751]). Die Kristalle haben die Dichte 4,60[845]). Die Löslichkeit des Salzes, die sehr gering ist, berechneten Kohlrausch und Mitarbeiter[955, 1018, 1117]) aus Leitfähigkeitsmessungen (s. u.) bei

$-0{,}88^0$	$+16{,}07^0$	$17{,}42^0$	18^0	$28{,}08^0$
zu 2,04	3,37	3,48	3,53	4,36 mg/l.

Bei 100^0 löst nach Mescherzerski[871]) 1 l Wasser 4,3 mg, was nach den obigen Zahlen wohl zu niedrig ist. Die für analytische Zwecke wichtige Löslichkeit von $BaCrO_4$ in verdünnter Essigsäure und in Ammoniumsalzlösungen ist von Schweitzer[929]) und Fresenius[930]) bestimmt worden. In starken Säuren ist $BaCrO_4$ (unter Bichromatbildung) leicht löslich[694]); desgleichen in wein- und zitronensauren Alkalien (Fleischer[803])) (vermutlich infolge Komplexbildung). In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich bei dessen Schmelzpunkt nach Guthrie[890]) 0,205 Teile $BaCrO_4$.

Für das spezifische elektrische Leitvermögen ($\varkappa_t$) gesättigter Lösungen bei t^0 gibt Kohlrausch[1018, 1117]) die folgenden Werte an:

$t =$	$-0{,}88^0$	$+16{,}07^0$	$17{,}42^0$	$28{,}08^0$
$10^6 \cdot \varkappa_t =$	1,14	2,97	3,17	4,99 rez. Ohm.

Bariumchromat wird durch verdünnte und konzentrierte H_2SO_4 nur schwierig zersetzt[770]). Auch Lösungen von Alkalisulfaten bewirken nur langsame Umsetzung. Kohlensaure Alkalien in Lösung oder in geschmolzenem Zustande zersetzen $BaCrO_4$ nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande (Rose[707]), Malaguti[711])).

Über die gleichzeitige Fällung von $BaSO_4$ und $BaCrO_4$ liegt eine Untersuchung von Chroustschoff und Martinoff[912]) vor; die gleichzeitige Fällung von $BaCO_3$ und $BaCrO_4$ hat Morris[872]) untersucht. Die Vorgänge bei der gleichzeitigen Ausfällung dieser wenig löslichen Salze werden im wesentlichen bedingt durch den Verlauf der Reaktionen $BaCrO_4 + SO_4'' \rightleftarrows BaSO_4 + CrO_4''$ und $BaCrO_4 + CO_3'' \rightleftarrows BaCO_3 + CrO_4''$. Scholtz und Abegg[1086]) konnten zunächst experimentell feststellen, daß beide Reaktionen auch praktisch als umkehrbar zu betrachten sind, und daß sie bei Zimmertemperatur langsam, bei 100^0 verhältnismäßig schnell zu einem bestimmten (von beiden Seiten erreichbaren) Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung führen.

Nach der Lehre von den Löslichkeitsprodukten muß — falls $BaSO_4$ und $BaCrO_4$ am Boden liegen — in der Lösung der Quotient $[CrO_4'']:[SO_4'']$ bei wechselnder Konzentration konstant sein. Tatsächlich fanden nun Scholtz und Abegg keine Konstanz, sondern eine angenäherte Proportionalität des Verhältnisses Chromat:Sulfat in Lösung und Bodenkörper. Hieraus ist zu schließen, daß $BaSO_4$ und $BaCrO_4$ Mischkristalle bilden, was ja auch nach kristallographischen Eigenschaften wahrscheinlich ist. Auch für die zweite Reaktion ergab sich keine Konstanz des Verhältnisses $[CrO_4'']:[CO_3'']$, was gleichfalls auf Mischkristalle von $BaCrO_4$ und $BaCO_3$ schließen läßt. Das Verhältnis Chromat:Sulfat in Lösung ist etwa 1,3 mal so groß wie im Bodenkörper, wonach $BaCrO_4$ etwa ebenso löslich wäre wie $BaSO_4$; $BaCO_3$ dagegen ist wesentlich löslicher. Eine ausführliche Untersuchung der Gleichgewichte des Systems $K_2CrO_4 + BaCO_3 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2CO_3$ hat später Golblum[1131]) ausgeführt; er fand, daß das Salzpaar $BaCO_3 + K_2CrO_4$ bei allen Temperaturen instabil ist, entsprechend der größeren Löslichkeit von $BaCO_3$ im Vergleich zu $BaCrO_4$.

Bariumchromat wird als Farbstoff (gelbes Ultramarin) verwendet.

Doppelsalze von Bariumchromat hat Gröger[1098]) durch Doppelzersetzung von Bariumsalzen mit viel überschüssigem Chromat erhalten: Barium-Kaliumchromat $BaK_2(CrO_4)_2$, hellgelber, durch Wasser zersetzbarer Niederschlag[1098, 1332]). Barium-Ammoniumchromat $Ba(NH_4)_2(CrO_4)_2$, hellgelber, durch Wasser zersetzbarer Niederschlag von mikroskopischen sechsseitigen Tafeln[1116]).

Bariumbichromat $BaCr_2O_7$ ist wasserfrei und als 2-Hydrat bekannt. $BaCr_2O_7 \cdot 2H_2O$ entsteht beim Einengen einer Lösung von $BaCrO_4$ in Chromsäure in gelbbraunen Nadeln (Bahr[694])) oder Schuppen (Zettnow[805]), Preis und Raymann[854])). Es kristallisiert rhombisch mit dem Achsenverhältnis 0,5838 : 1 : 1,293[854]). Es verliert bei 120° alles Wasser[805]). Das wasserfreie Salz $BaCr_2O_7$ erhielten Preis und Raymann[854]) beim Verreiben von frisch gefälltem $BaCrO_4$ mit CrO_3 in gelbbraunen Nädelchen, Autenrieth[1012]) und Mayer[1021]) beim Erwärmen des Gemisches aus heißem $BaCl_2 + CrO_3$. Bariumbichromat wird von Wasser unter Abscheidung von $BaCrO_4$ zersetzt[694, 1012]).

Barium-Kaliumtrichromat $2BaCr_3O_{10} \cdot K_2Cr_3O_{10} \cdot 3H_2O$ scheidet sich nach Bahr[694]) aus einer kaliumhaltigen chromsauren Lösung von $BaCr_2O_7$ in rotbraunen Nadeln ab, ist sehr zerfließlich und wird durch Wasser zersetzt.

Zinkchromate. Außer dem normalen Chromat sind auch Bi- und Trichromat sowie basische und Doppel-Salze bekannt.

Die heterogenen Gleichgewichte im System $ZnO - CrO_3 - H_2O$ sind teilweise von Gröger[1203]) untersucht worden; er schüttelte Chromsäurelösungen verschiedener Konzentration mit Zinkoxyd bis zum Gleichgewicht bei 25° und analysierte sodann Lösung und Bodenkörper. Nach den Sätzen der Phasenlehre lassen sich aus solchen Versuchen Zahl und Natur der entstehenden festen Stoffe ableiten. Gröger beobachtete außer dem normalen Zinkchromat auch eine Anzahl basischer Salze, die nebst ihren Existenzgebieten in der folgenden Übersicht zusammengestellt sind:

Grenzlösungen des Existenzgebietes der Zinkchromate.

	$4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$	$3ZnO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$	$2ZnO \cdot CrO_3 \cdot 1{,}5H_2O$	$3ZnO \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$	$ZnO \cdot CrO_3 \cdot H_2O$	
CrO_3	0,00010	0,114	0,666	1,92	4,62	Mol/l
ZnO	0,00016	0,0720	0,372	1,03	2,41	„

Bemerkenswert ist, daß in allen Gleichgewichtslösungen das Verhältnis CrO_3 : Zn viel größer ist als in den zugehörigen festen Stoffen, die Lösungen also viel saurer sind als die Bodenkörper.

Von diesen basischen Zinkchromaten bilden $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ und $3ZnO \cdot CrO_3 \cdot 2H_2O$ hellgelbe, mikroskopische Nadeln, $2ZnO \cdot CrO_3 \cdot 1{,}5H_2O$ kugelige Kristallite, und an dem braungelben $3ZnO \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$ konnte keine Kristallform beobachtet werden. Weitere Bildungsweisen basischer Chromate siehe w. u.

Zinkmonochromat $ZnCrO_4$ erhielt zuerst Schulze[968]) beim Erhitzen von $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit überschüssigem Zinkhydroxyd im Einschlußrohr bei 220°, später Briggs[1118]) in analoger Weise aus Zinkcarbonat (4,5 g) und Chromsäure (5 g CrO_3 in 5,5 ccm Wasser). Es bildet mikroskopische zitronengelbe Prismen. Das Hydrat $ZnCrO_4 \cdot H_2O$ kristallisiert nach Gröger[1203]) aus Lösungen, die im Liter mehr als 4,62 Mole CrO_3 und 2,41 Mole ZnO

enthalten, kann aber auch noch in Lösungen mit 9,7 Molen CrO_3 (und 4,78 Molen ZnO) bestehen. Es bildet ebenfalls mikroskopische, zitronengelbe Prismen, die bei 125° noch nicht ihr Wasser abgeben. Zinkchromat wird von Wasser unter Abscheidung basischer Chromate zersetzt, in Übereinstimmung mit den oben angeführten Gleichgewichtsbestimmungen.

Basische Verbindungen, z. B. $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot H_2O$, entstehen auch beim Fällen von Zinksalzen mit Na_2CrO_4 — derartige Produkte werden als Farbstoffe (Zinkgelb) verwendet (vgl. Bock[1401a])) —, sowie durch Zersetzung der Doppelsalze mit Wasser.

Werden Zinksalzlösungen mit K_2CrO_4 oder $(NH_4)_2CrO_4$ gefällt, so entstehen K- oder NH_4-haltige Produkte, und zwar bei Überschuß von Zinksalz die „Doppelsalze" $K_2O \cdot 4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ und $(NH_4)_2O \cdot 2ZnO \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$, deren Individualität jedoch — da die Zusammensetzung nach den Mengenverhältnissen wechselt — nicht feststeht (Gröger[1046]), Bock[1401a])). Bei starkem Überschuß konzentrierter Kaliumchromatlösung entstehen hellgelbe, prismatische Kristalle von Zink-Kaliumchromat $ZnK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, die mit heißem Wasser basisches Zinkchromat liefern (Gröger[1095])).

Ammoniak-Zinkchromate. Chromate ammoniakhaltiger Zinkkationen entstehen aus ammoniakalischen Zinkchromatlösungen durch Fällen mit Alkohol oder aus Zinksalzen mit überschüssigem Ammoniumchromat[673, 780, 1044, 1110]):

$[Zn \cdot 4NH_3]CrO_4 \cdot 3H_2O$ (oder $5H_2O$) (beide Hydrate kristallisieren und werden von Wasser zersetzt);

$Zn(NH_3)CrO_4 \cdot H_2O$;

$4ZnCrO_4 \cdot 2(NH_4)_2CrO_4 \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$;

$ZnCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 2NH_3$ (zitronengelbe Kristalle);

$2ZnO \cdot 3CrO_3 \cdot 10H_2O \cdot 10NH_3$ (in Nadeln kristallisierend), vielleicht als $2[(Zn \cdot 4NH_3)CrO_4] \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 9H_2O$ zu betrachten.

Zinkbichromat $ZnCr_2O_7 \cdot 3H_2O$ wurde von Schulze[968]) und Gröger[1144]) durch Eindunsten einer Lösung von $ZnCO_3$ in kalter Chromsäure dargestellt, und zwar in Form dunkelrotbrauner (rein orangeroter, Gröger) hygroskopischer Kristallkrusten, die in Wasser leicht löslich sind und in der Siedehitze zersetzt werden. $ZnCr_2O_7$ gibt mit $Hg(CN)_2$ das Doppelsalz $ZnCr_2O_7 \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 7H_2O$[969]). Mit Pyridin entsteht eine Verbindung $(Zn \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$ in glitzernden orangefarbenen Prismen[1118, 1103]), mit Anilin $(Zn \cdot 4C_6H_5NH_2)Cr_2O_7 \cdot H_2O$ in gelben Kristallen[1118]).

Zinktrichromat $ZnCr_3O_{10} \cdot 3H_2O$ erhielt Gröger[1144]) aus stark chromsäurehaltiger Lösung in dunkelbraunroten, prismatischen Kristallen, die sehr zerfließlich sind.

Cadmiumchromate. Cadmiummonochromat $CdCrO_4$ erhielt Schulze[968]) beim Erhitzen einer Lösung des Bichromates mit $Cd(OH)_2$ im Einschlußrohr auf 200°, Briggs[1118]) stellte es analog her aus CdO (3,5 g), CrO_3 (3,6 g) und Wasser (20 g). Das gelbe Kristallpulver (Prismen) ist in Wasser unlöslich, wird beim Kochen damit zersetzt. Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Anhydrides kristallisiert ein Hydrat $CdCrO_4 \cdot 2H_2O$[968]). Das Chromat gibt mit Cadmiumsulfat Mischkristalle[1118]).

Basische Cadmiumchromate (z. B. $5CdO \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$) sollen entstehen, wenn man die aus Cadmiumlösungen durch CrO_4'' gefällten Niederschläge lange mit Wasser auskocht, um das darin enthaltene Alkali zu entfernen (Malaguti und Sarzeau[673])). Die durch $(NH_4)_2CrO_4$, K_2CrO_4,

$K_2Cr_2O_7$ in Cadmiumlösungen hervorgerufenen kristallinischen Fällungen*) sind nämlich nach Gröger[1046]) basische Doppelsalze der Formel $(NH_4)_2O \cdot 4CdO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ und $K_2O \cdot 4CdO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ — falls Cadmiumsalz im Überschuß vorhanden ist —; sie sind gegen kaltes Wasser beständig, werden aber durch heißes Wasser zersetzt. Die Umsetzungsprodukte der Cadmiumsalze mit Chromaten finden als Farbstoffe Verwendung.

Mit überschüssigem Kaliumchromat entsteht aus Cadmiumsalzlösungen das Cadmium-Kaliumchromat $CdK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ in hellgelben, durchsichtigen Kristallkörnern; es wird durch Wasser zersetzt (Gröger[1098])).

Ammoniakhaltige Cadmiumchromate entstehen analog wie beim Zink[673, 1044, 1116]):

$[Cd \cdot 4NH_3]CrO_4 \cdot 3H_2O$ (gelbe, sechsseitige Pyramiden, die durch Wasser zersetzt werden);

$CdCrO_4 \cdot NH_3 \cdot H_2O$;

$2CdCrO_4 \cdot 2(NH_4)_2CrO_4 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$;

$CdCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 2NH_3$.

Cadmiumbichromat $CdCr_2O_7 \cdot H_2O$ kristallisiert aus einer Lösung von $CdCO_3$ in überschüssiger Chromsäure in dunkelorangebraunen, hygroskopischen Kristallen (orangerot, würfelähnlich, Gröger); es ist leicht und unzersetzt in Wasser löslich (Schulze[968]), Gröger[1144])).

Aus einer kaliumhaltigen, stark chromsauren Cadmiumchromatlösung erhielten Krüß und Unger[969]) nach starker Konzentration hellbraunrote Prismen von Cadmium-Kaliumbichromat $CdK_2(Cr_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$, die bei 105° wasserfrei werden; auch ein Doppelsalz $CdCr_2O_7 \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 7H_2O$ beschreiben dieselben Autoren. Cadmiumbichromat gibt mit Basen leicht Additionsverbindungen. Dargestellt wurden[1103, 1115]): Cadmiumbichromat-4-Pyridin $(Cd \cdot 4C_5H_5N)Cr_2O_7$, orangefarbige Kristalle, wenig löslich in Wasser; Cadmiumbichromat-4-Anilin $[Cd \cdot (C_6H_5NH_2)_4]Cr_2O_7$, gelbe, durch Wasser zersetzbare Kristalle; Cadmiumbichromat-3-Äthylendiamin $(Cd \cdot 3en)Cr_2O_7$, gelbe Kristalle.

Cadmiumtrichromat $CdCr_3O_{10} \cdot H_2O$ erhielt Gröger[1144]) beim Verdunsten einer entsprechenden Lösung in der Kälte in dunkelrotbraunen Kristallkrusten.

Quecksilberchromate.

Mercurochromate. Normales Mercurochromat Hg_2CrO_4 erhält man bei der Umsetzung von Mercuronitrat mit Kaliumchromat nach Fichter und Österheld[1240]) als amorphen Niederschlag, der bei Überschuß von K_2CrO_4 gelbbraun ist, wenn die Fällung in der Kälte erfolgt, aber braun, wenn man äquivalente Mengen benutzt oder in der Hitze arbeitet. Diese amorphen Produkte sind aber nur vorübergehend beständig; sie verwandeln sich ohne Änderung der Zusammensetzung — besonders schnell in der Hitze — in eine kristallinische Form, die — je nach der Farbe der amorphen Form — gelb, orange oder feuerrot ist. Die Farbenunterschiede werden durch die verschiedene Feinheit des Kornes bedingt. Nach Freese[785]) verwendet man für die Darstellung dieses Salzes besser Kaliumbichromat. In glänzend roten Blättchen erhält man das normale Mercurochromat, wenn man das ursprüngliche Produkt (oder auch ein basisches Chromat) in siedender

*) Na_2CrO_4 fällt alkalifreie basische Chromate.

5-normaler Salpetersäure löst und die Lösung erkalten läßt. Sowohl das amorphe wie das kristallinische Salz wird von Wasser in der Kälte nicht zersetzt. Ammoniak führt es in das Chromat von Millons Base $(O<^{Hg}_{Hg}>NH_2)_2CrO_4$ über. In der analytischen Chemie spielt das Mercurochromat eine Rolle, weil es bei der Abscheidung von CrO_4'' durch $Hg^{\cdot}$ entsteht.

Basische Mercurochromate. $3Hg_2CrO_4 \cdot Hg_2O = Hg_8Cr_3O_{13}$ bildet sich, wenn normales Chromat während des Überganges der amorphen in die kristallinische Form andauernd mit kaltem Wasser behandelt wird, wobei Hydrolyse eintritt; es ist in Farbe und Aussehen von dem kristallinischen normalen Chromat kaum zu unterscheiden (Fichter und Österheld[1246]). Wird eine Kaliumchromatlösung mit überschüssigem Mercuronitrat gefällt, so geht das zuerst entstandene normale Chromat unter der Lösung in der Kälte langsam in ein anderes basisches Salz $2Hg_2CrO_4 \cdot Hg_2O = Hg_6Cr_2O_9$ über; beim Kochen erfolgt die Umwandlung schnell, und zwar auch, wenn ein Überschuß von K_2CrO_4 vorhanden ist. Auch beim Kochen des normalen Chromates mit Wasser entsteht dies basische Salz, und zwar um so schneller, je frischer das angewandte Präparat ist. Es bildet mattrote, mikroskopische Nadeln[1246]). Das von P. und M. M. Richter[875]) beschriebene basische Salz $Hg_2CrO_4 \cdot 2Hg_2O = Hg_6CrO_6$, das durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf neutrales Chromat entstehen soll, existiert nach Fichter und Österheld nicht, da sich bei dieser Reaktion nur Hg_2O bildet.

Doppelsalze von Mercurochromat. Bei Zusatz von Mercuronitratlösung zu konzentrierter Kaliumchromatlösung entsteht nach Gröger[1098]) ein brauner flockiger Niederschlag, der in goldgelbe, nicht kristallinische Flitter übergeht, von der ungefähren Zusammensetzung $Hg_2K_2(CrO_4)_2$ mit adsorbiertem K_2CrO_4. Von Wasser wird das Doppelsalz unter Bildung von rotbraunem basischem Mercurochromat zersetzt.

Mercurichromate. Während in der älteren Literatur neben dem neutralen Mercurichromat eine ganze Anzahl basischer Salze beschrieben ist, hat sich durch eine Untersuchung von Cox[1048, 1077]) herausgestellt, daß nur ein basisches Mercurichromat existiert, daß jedoch auch ein Mercuribichromat herstellbar ist. Welche Verbindung sich aus HgO, CrO_3 und H_2O bildet, hängt von der Chromsäurekonzentration der Lösung ab. Ausgehend von der bekannten Folgerung aus der Phasenregel, daß in einem Dreikomponentensystem bei konstanter Temperatur die Konzentration der Lösung veränderlich ist, wenn ein Bodenkörper vorhanden, dagegen unveränderlich, falls zwei Bodenkörper zugegen sind, suchte Cox durch folgeweisen Wasserzusatz zu konzentrierten Chromsäurelösungen die invarianten Punkte des Systems $HgO - CrO_3 - H_2O$ auf und fand deren vier mit den Bodenkörpern $CrO_3 + HgCr_2O_7$, $HgCr_2O_7 + HgCrO_4$, $HgCrO_4 + 3HgO \cdot CrO_3$, $3HgO \cdot CrO_3 + HgO$. Es existieren demnach nur die erwähnten Verbindungen, deren Zusammensetzung sich aus der Analyse der mit Lösungen veränderlicher Konzentration (zwischen den invarianten Punkten) im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper ergab. Folgende Tabellen (vgl. die umstehende, zum Teil schematische Figur 25) enthalten die von Cox ermittelten invarianten Punkte und damit die Konzentrationsintervalle der CrO_3-Lösung, neben denen die einzelnen Chromate beständig sind, für 50° auch noch weitere Punkte der Isotherme.

Mol/l bei 15°		Mol/l bei 25°		Bodenkörper	Punkte der Fig. 25
CrO_3	Hg	CrO_3	Hg		
—	—	—	—	$HgO + 3HgO \cdot CrO_3$	A
0,359	0,02	0,456	0,035	$3HgO \cdot CrO_3 + HgCrO_4$	B
—	—	10,46	0,758	$HgCrO_4 + HgCr_2O_7$	E
—	—	11,41	nicht bestimmt	$HgCr_2O_7 + CrO_3$	F
—	—	10,8	—	CrO_3	G

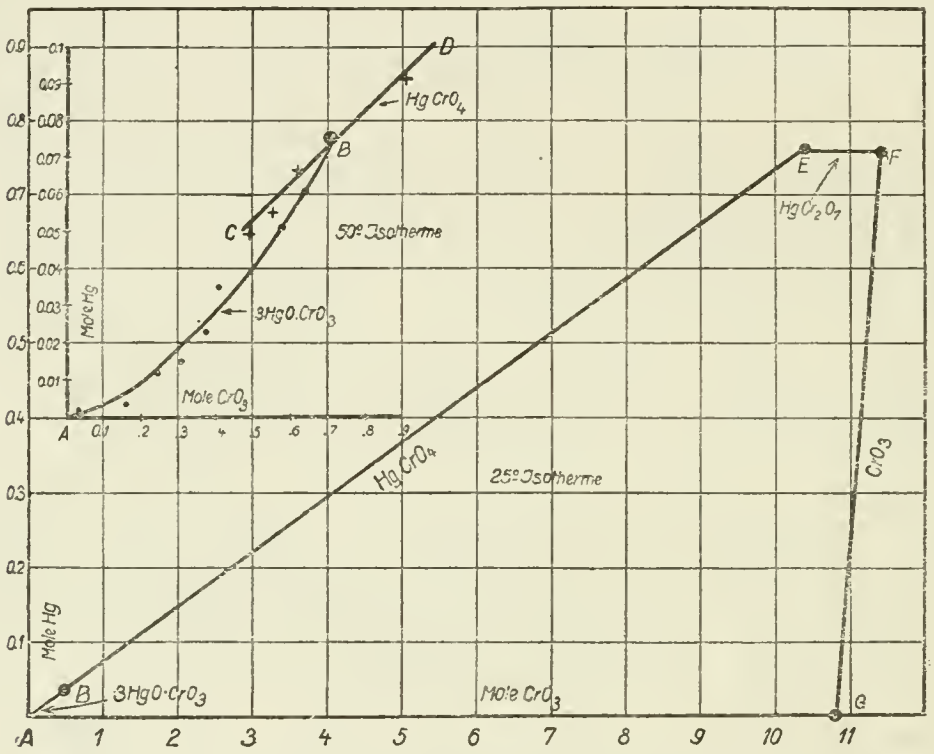


Fig. 25. Existenzgebiete der Mercurichromate bei 25° nach Cox.

Mol/l bei 50°		Bodenkörper		Punkte der Fig. 25
CrO_3	Hg			
0,00013	sehr klein	$HgO + 3HgO \cdot CrO_3$		A
0,0047	0,00015	$3HgO \cdot CrO_3$		
0,0144	0,0005			
0,0440	0 001			
0,154	0,0036			
0,254	0,012			
0,306	0,015			
0,371	0,0225			
0,415	0,035			
0,58	0,051			
0,64	0,0605			
0,705	0,0745	$3HgO \cdot CrO_3 + HgCrO_4$		B
0,499	0,049	$HgCrO_4$	labil	C
0,546	0,055			
0,620	0,065			
0,740	0,072		stabil	
0,907	0,092			
1,005	0,1			D

Normales Mercurichromat $HgCrO_4$ entsteht beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile HgO und CrO_3 mit wenig Wasser (Geuther[718]). Die Chromsäurekonzentrationen, neben denen es beständig ist, ergeben sich aus obigen Tabellen (B bis E der Fig. 25). Es bildet dunkelgranatrote, rhombische Prismen. Von Wasser wird es zersetzt, unter Abscheidung von basischem Mercurichromat $3HgO \cdot CrO_3$, das andererseits auch aus Quecksilbernitratlösung durch Cr_2O_7'' gefällt wird und aus dem Oxyd durch Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ entsteht. Existenzgrenzen: A bis B in obigen Tabellen und Fig. 25 (Millon[678]), Geuther[718]), Cox[1048, 1077]). Das basische Salz ist ein dunkelrotes (amorphes?) Pulver. Über die beim Glühen von Mercurichromaten und -polychromaten verbleibenden Chromoxydformen vgl. Gawalowski[1082]).

Mercurichromat-Mercurisulfid $2HgCrO_4 \cdot HgS$ entsteht als ockerfarbiger Niederschlag beim Behandeln von frisch gefälltem Quecksilbersulfid mit einer chromsauren Quecksilberoxydlösung; es ist ausgezeichnet durch große Explosionsfähigkeit[749]).

Mercuribichromat $HgCr_2O_7$ entsteht aus $HgCrO_4$ und CrO_3 in Lösungen, die an Chromsäure (bei 25°) stärker als 10,46 molar sind. Sein Existenzgebiet (E bis F der Fig. 25) ist nur klein. Es bildet tiefkarmoisinrote Kristalle (Cox[1077]). Mit Pyridin verbindet sich Mercuribichromat zu $(Hg \cdot 2C_5H_5N)Cr_2O_7$, das in zwei Formen — orangefarbige Prismen und goldgelbe Blättchen — auftritt; die letzte Form bildet sich bei Überschuß von Pyridin; ob Dimorphie oder Isomerie vorliegt, ist nicht bekannt (Briggs[1118]). Mercurichromat in Chromsäurelösung ist nach K. A. Hofmann[1385]) zur Oxydation von Kohlenoxyd bei der Gasanalyse geeignet.

Quecksilberamminchromate. Bei der Umsetzung von salpetersaurer Mercurinitratlösung mit konzentrierter Ammoniumchromatlösung erhielt Gröger[1116]) einen rein gelben kristallinischen Niederschlag, der der Hauptsache nach aus Mercuridiammoniumchromat $Hg(NH_3)_2CrO_4 \cdot H_2O$ bestehen soll. Durch Absättigen siedender $(NH_4)_2Cr_2O_7$-Lösung mit HgO und Erkaltenlassen entstehen goldgelbe Nadeln von $(Hg_2ONH_2)_2Cr_2O_7 \cdot 3(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, welche beim Behandeln mit KOH oder NH_3 in $(Hg_2ONH_2)_2CrO_4$, das Chromat von Millons Base übergehen, das auch aus $HgCrO_4$ und $(NH_4)_2CrO_4$ entsteht[696, 901]).

$2(NH_2HgCl) \cdot HgCrO_4$ wurde von Jäger und Krüß[922]) beschrieben. Über die Verbindungen von Alkalichromaten mit Quecksilbersalzen s. S. 370.

Aluminiumchromate sind in gut charakterisierter Form nicht bekannt. Aluminiumhydroxyd löst sich in Chromsäurelösungen[643]); Gröger[1016a]) hat festgestellt, daß die Menge des gelösten Aluminiumhydroxyds abhängig ist von seiner Beschaffenheit, der Konzentration der Chromsäurelösung und der Temperatur; zur Auflösung von 1 Mol $Al(OH)_3$ waren je nach den Umständen 4 bis 5 Mole CrO_3 erforderlich; es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen basischen Aluminiumchromaten und Lösung herzustellen. Wird eine Aluminiumchloridlösung mit Kaliumchromat im Überschuß versetzt, so fällt ein gelber gelatinöser Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung — ziemlich unabhängig von der Menge der benutzten Stoffe — ungefähr $2Al_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot 6H_2O$ ist. Auch aus Alaunlösung wird durch überschüssiges Kaliumchromat ein Niederschlag gefällt[693a]), der aber nach Versuchen Grögers[1016a]) ein basisches Aluminiumsulfat ist, wenn nur wenig Kaliumchromat benutzt wird, während bei stärkerem Überschuß Gemische von basischen Aluminiumsulfatchromaten wechselnder Zusammensetzung entstehen.

Ein Harnstoff-Aluminiumbichromat, $[Al(OCN_2H_4)_6]_2(Cr_2O_7)_3$, hat Barbieri[1351]) in orangefarbigen Kristallen dargestellt.

Die **Chromate der seltenen Erden** (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sa, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Yt) sind bereits in Bd. III, 1 behandelt.

Indiumchromate. Nach R. E. Meyer[781]) ist das neutrale Salz ein unlöslicher Niederschlag, das saure Salz ein nicht kristallisierbarer Sirup.

Thalliumchromate. Während die Thallochromate ziemlich ausführlich untersucht sind, weiß man von den Thallichromaten noch recht wenig. Dem Alkalicharakter des einwertigen Thalliums entsprechend kennt man 1-, 2- und 3-Chromat, deren Beziehungen zueinander allerdings nur qualitativ bekannt sind. Nach Slater[839]) kann man aus den Thalliumchromaten sehr schöne gelbe und orange Farbstoffe erhalten, die aber wohl kaum praktische Bedeutung erlangen werden.

Thallomonochromat Tl_2CrO_4 fällt als blaßgelber Niederschlag beim Versetzen von neutralen Tl-Salzlösungen mit CrO_4'' (Crookes[755]), Willm[762]), Rupp[1031])) und beim Neutralisieren von Chromsäure mit Thallohydroxyd oder Tl_2CO_3 aus (Carstanjen[771])). Es kann wegen seiner geringen Löslichkeit nicht in meßbaren Kristallen erhalten werden; nach Retgers[937]) ist es wahrscheinlich nicht mit K_2CrO_4 oder Tl_2SO_4 isomorph. Das Salz ist unzersetzt schmelzbar. Nach Browning und Hutchins[997]) lösen 100 g Wasser bei 60° 0,03, bei 100° 0,2 g Tl_2CrO_4; wegen der geringen Löslichkeit ist das Chromat zur quantitativen Abscheidung von Tl oder zu seiner titrimetrischen Bestimmung zu verwenden[997, 1031]). Tl_2CrO_4 wird von sehr verdünnter HNO_3 und Essigsäure nicht gelöst, ebensowenig von $NH_3 + Na_2CO_3$. Durch mäßig konzentrierte Säuren — sofern sie nicht wie HCl TlCl fällen und reduzierend wirken — werden Bi- und Trichromat gebildet[755, 762, 771]).

Thallobichromat $Tl_2Cr_2O_7$ wird beim Fällen von Thallosalzlösungen mit Cr_2O_7'' (Crookes[755])) sowie aus Tl_2CrO_4 durch H_2SO_4 (Willm[762])) oder überschüssiges CrO_3 (Carstanjen[771])) erhalten. Es ist orangegelb bis rot, wenig löslich in Wasser, verhält sich gegen Säuren wie Tl_2CrO_4.

Thallotrichromat $Tl_2Cr_3O_{10}$ bildet sich aus dem Bichromat durch Einwirkung von Säuren (Crookes[755]), Willm[762])), am besten wohl mit Chromsäure, als rotes Kristallpulver. 1 Teil löst sich bei 15° in 2814, bei 100° in 438,7 Teilen Wasser (Crookes[755])). Es ist nicht bekannt, ob hierbei Zersetzung eintritt, aber wahrscheinlich.

Thallichromat. Es liegen bisher nur einige Beobachtungen vor, wonach in Thallisalzlösungen durch CrO_4'' und Cr_2O_7'' gelbe bis rotgelbe oder braune Niederschläge erzeugt werden, deren Natur nicht näher bekannt ist[763, 764, 771]).

Bleichromate.

Außer dem Monochromat sind noch Bichromat und zwei gut charakterisierte basische Salze bekannt; alle können sowohl auf trockenem Wege wie in Gegenwart von Wasser erhalten werden, und es hängt in letztem Falle nur von der Konzentration der Chromsäurelösung ab, welches Salz sich bildet, da wegen der Schwerlöslichkeit der Bleichromate merkliche Mengen von Blei in Gegenwart von Chromsäure nicht gelöst bleiben. Nach den Bestimmungen von Cox[1077]) ist bei 25° festes Chromtrioxyd neben $PbCr_2O_7$ mit einer 10,8 molaren CrO_3-Lösung im Gleichgewicht. $PbCr_2O_7$ bleibt Bodenkörper bis zur Verminderung der CrO_3-Konzentration

auf 6,87 molar, es kann also neben Lösungen existieren, die 10,8 bis 6,87 molar sind. Bei der letzten Konzentration tritt neben $PbCr_2O_7$ bereits $PbCrO_4$ auf. Der „hydrolytische Dissoziationsdruck" von $PbCr_2O_7$ ist also 6,87 Mole CrO_3/l. $PbCrO_4$ ist stabil neben Lösungen, die von 6,87 bis 0,00002 molar an CrO_3 sind; dieser Wert ist also der hydrolytische Dissoziationsdruck von $PbCrO_4$. Unterhalb dieser Konzentration ist im System $PbO - CrO_3 - H_2O$ nur das basische Chromat $2PbO \cdot CrO_3$ möglich, dessen Gleichgewicht mit $3PbO \cdot CrO_3$ nicht zu ermitteln war.

Neutrales und basisches Bleichromat sind als gelbe und rote Farbstoffe — Chromgelb und Chromrot — von großer technischer Bedeutung bekannt.

Bleimonochromat $PbCrO_4$ kommt natürlich als Rotbleierz (Krokoit) vor. Zu seiner Darstellung sind die folgenden Verfahren vorgeschlagen worden:

1. Erhitzen von K_2CrO_4 mit $PbCl_2$ und Auslaugen von KCl und überschüssigem $PbCl_2$ mit Wasser[697]). 2. Schmelzen von Cr_2O_3 mit $Pb(NO_3)_2$ bis zum Aufhören der Gasentwicklung[720]). 3. Fällen von Bleisalzen (Nitrat oder Acetat) mit CrO_4'' oder Cr_2O_7''; z. B. versetzt man 100 ccm 10proz. Bleiacetatlösung mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure und fällt in der Hitze mit 100 ccm 4proz. Kaliumbichromatlösung; der im ersten Augenblick hellgelbe Niederschlag wird bald dunkler gelb, setzt sich leicht ab und läßt sich gut filtrieren und auswaschen[1299]). 4. Digerieren von PbO[830]), $PbCO_3$[666]) (?) oder $PbSO_4$[648, 698]) mit Kaliumchromatlösung; die weitgehende Umsetzung von $PbCO_3$ und $PbSO_4$ mit K_2CrO_4 ist dadurch bedingt, daß $PbCrO_4$ ein wesentlich geringeres Löslichkeitsprodukt besitzt als $PbCO_3$ und $PbSO_4$ (100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur etwa 4 mg $PbSO_4$, etwa 0,2 mg $PbCO_3$ und $<$0,01 mg $PbCrO_4$, s. unten); nach den Untersuchungen von Auerbach und Pick[1299]) ist jedoch bei $PbCO_3$ oder PbO die Bildung von basischem neben neutralem Bleichromat zu erwarten, sofern man nicht noch reichlich $NaHCO_3$ der Lösung zufügt (vgl. S. 393). 5. Erwärmen einer Lösung oder Suspension von Cr_2O_3 in Kalilauge mit PbO_2 und Ausfällen des Chromats mit Essigsäure. 6. Elektrolyse einer Lösung von $NaClO_3$ und Na_2CrO_4 mit Bleianode[1016b]).

Während das Bleichromat nach den Verfahren 3. bis 6. als amorphes oder kristallinisches, lebhaft zitronengelbes Pulver erhalten wird, bildet es nach 2. eine dunkelrotbraune kristalline Masse und nach 1. entstehen schöne durchsichtige Kristalle. In dieser Form kann es auch durch Umkristallisation aus HNO_3 (von der Dichte 1,5)[914]) oder aus Chromsäurelösung[942]) erhalten werden; ebenso wenn die Fällung durch Diffusion ganz langsam erfolgt[699, 704]).

Die Farbe des frisch gefällten Bleichromats ist gelb, wird aber allmählich rötlich. Dies technisch sehr unerwünschte Verhalten kann durch Zusatz von $PbSO_4$ verhindert werden (Theorien hierüber bei Göbel[994c]) und Habich[974a])). Nach Jablczynski[1126a]) wirken „schützend", also farbkonservierend überhaupt alle hinreichend löslichen Bleisalze; die Erklärung, daß die Farbänderung auf der Bildung basischen Bleichromats, die Schutzwirkung auf einer Zurückdrängung der Hydrolyse beruhe, erscheint zweifelhaft. Das aus einer Lösung von basischem Bleiacetat gefällte, zuerst gleichfalls gelbe basische Chromat wird auch in Gegenwart anderer Bleisalze rot[1126a]). Über die Abhängigkeit der Farbe des gefällten Bleichromats von der Basizität, der Tem-

peratur und der Korngröße sind von Free[1141]) umfangreiche Untersuchungen ausgeführt worden; er fand, daß sich aus heißen verdünnten Lösungen die größten Kristalle bilden; Zusatz von Leim verzögert die Ausfällung und verkleinert die Kristalle. Die Farbe der Niederschläge ist heller, wenn sie aus verdünnten oder konzentrierten Lösungen gewonnen sind als bei Ausfällung aus Lösungen mittlerer Konzentration; dies wird, soweit nicht basische Bleichromate beigemengt sind, durch die Wirkung der Korngröße bedingt. Auch Beobachtungen von Auerbach und Pick[1299]) über die nicht vollständige Reversibilität des Gleichgewichts zwischen neutralem Bleichromat und basischem Bleichromat weisen darauf hin, daß es verschiedene, vielleicht nur durch die Korngröße unterschiedene Modifikationen des neutralen Bleichromats gibt, indem anscheinend das aus basischem Bleichromat durch Umsetzung erhaltene neutrale Bleichromat etwas löslicher und instabiler ist, als das aus $Pb^{\cdot\cdot}$-Lösungen gefällte. In der Technik wird das Chromgelb in verschiedensten Farbtönen erzeugt. Das Spektrum des von Bleichromat reflektierten Lichtes ist von Nichols[888a]) untersucht worden.

$PbCrO_4$ kristallisiert in roten monoklinen Kristallen vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9603:1:0{,}9181$ mit dem Neigungswinkel $\beta = 102^0\,33'$ (Messungen an Rotbleierz von Dauber[728]) und Hessenberg*)). Es ist mit dem tetragonalen Bleimolybdat (Wulfenit) isodimorph; die tetragonalen Mischkristalle enthalten höchstens 42 Proz. $PbCrO_4$, die monoklinen enthalten mindestens 73 Proz. $PbCrO_4$ (Schultze[755a])).

Die Dichte des natürlichen $PbCrO_4$ beträgt 5,9 bis 6,1,
der künstlichen Kristalle „ 6,118 (Manross[697])),
„ „ „ „ 6,29 (Bourgeois[914])),
des gefällten $PbCrO_4$ „ 5,65 bis 6,12 (nach Clarke, Constants of Nature).

Die spezifische Wärme von $PbCrO_4$ (nach dem Schmelzen) ist zwischen 19^0 und $50^0 = 0{,}0900$ (Kopp[756])).

$PbCrO_4$ färbt sich beim Erhitzen dunkelrot, schmilzt bei Rotglut und erstarrt zu einer kristallinischen, dunkelbraunen — bei schneller Abkühlung amorphen, roten — Masse.

Die Löslichkeit von Bleichromat in Wasser ist sehr gering, so daß dieses Salz — wahrscheinlich das schwerstlösliche Bleisalz — mit Vorteil zur quantitativen Bestimmung von Blei benutzt werden kann, wobei man durch überschüssiges Chromat die Löslichkeit noch verringert. Der Wert der Löslichkeit konnte daher nur mittelbar bestimmt werden. Nach dem Leitvermögen der gesättigten Lösung schätzte Kohlrausch[1117]) die Löslichkeit bei 18^0 zu 0,1 mg $= 4 \times 10^{-7}$ Mol in 1 Liter. Aus der Löslichkeit von $PbCrO_4$ in verdünnten Mineralsäuren (in Verknüpfung mit derjenigen von $PbSO_4$) haben dann Beck und Stegmüller[1175]) einen Wert für das Löslichkeitsprodukt berechnet, dem nach der Art seiner Ableitung nur eine sehr geringe Unsicherheit anhaften kann; sie fanden bei 18^0

$$L = [Pb^{\cdot\cdot}] \cdot [CrO_4''] = 1{,}8 \times 10^{-14}.$$

Auf ganz unabhängigem Wege bestätigten dies Ergebnis Auerbach und Pick[1299]), denen sich aus dem Gleichgewicht zwischen $PbCrO_4$ und Lösungen von Na_2CO_3 (s. S. 393) ergab: $L_{18^0} = 2 \times 10^{-14}$. Die Ionenlöslichkeit von Bleichromat folgt aus diesen beiden Bestimmungen zu

*) Abh. d. Senckenberg. Naturf. Ges. Frankfurt **3**, 281.

$\sqrt{L} = 1{,}3$ bis $1{,}4 \times 10^{-7}$ Mol/l;

die Gesamtlöslichkeit muß größer sein, weil erstens das Salz nicht völlig dissoziiert ist und zweitens die Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ und CrO_4'' noch zu erheblichem Grade die Reaktionen $Pb^{\cdot\cdot} + OH' \rightarrow Pb(OH)^{\cdot}$ und $CrO_4'' + H^{\cdot} \rightarrow HCrO_4'$ eingehen. Schätzungsweise muß die Gesamtmenge an gelöstem Salz mindestens doppelt so groß sein, also etwa 2 bis 3×10^{-7} Mol/l betragen. Hiermit stimmen nun vorzüglich ganz andersartige Messungen überein: durch Vermischung von Bleisalz mit radioaktiven Isotopen des Bleies (RaD oder ThB) in bestimmtem Verhältnis, das sich bei den weiteren Arbeiten nicht ändern kann, Ausfällung des Chromats aus der gemeinsamen Lösung und Bestimmung der Radioaktivität der gesättigten Lösung dieses Chromats konnten v. Hevesy und Paneth[1288]) und später genauer v. Hevesy und Rona[1352a]) feststellen, daß die gesättigte Lösung (als Mittel von fast 30 Versuchen) bei 20^0 0,06 mg $= 2 \times 10^{-7}$ Mol $PbCrO_4$ in 1 Liter enthält.

In verdünnten Mineralsäuren muß die Löslichkeit viel größer sein, weil je nach der $H^{\cdot}$-Konzentration große Mengen von CrO_4'' zur Bildung von $HCrO_4'$ weggefangen werden. Beck und Stegmüller[1175]) bestimmten für Salzsäure und Salpetersäure verschiedener Konzentration jodometrisch folgende Werte der Löslichkeit von $PbCrO_4$:

Normalität der Säure	Mole $PbCrO_4$ in 1 Liter $\times 10^4$			
	HNO_3	HCl		
	18^0	18^0	25^0	37^0
0,1	1,29	1,86	2,39	3,57
0,2	2,27	3,93	4,85	7,44
0,3	3,12	6,54	8,39	13,1
0,4	4,01	10,7	13,4	21,0
0,5	4,98	15,6	20,6	32,8
0,6	5,98	22,5	29,5	46,9

In 0,1 normaler Säure ist also die Löslichkeit bereits fast 1000 mal so groß wie in reinem Wasser und steigt mit zunehmender Acidität weiter an. Die Werte der Steigerung dienten Beck und Stegmüller mit zur Berechnung der maßgebenden Konstanten für die Konstitution der Chromsäure und ihrer Salze in wässeriger Lösung (vgl. S. 306ff.).

Die Löslichkeit von $PbCrO_4$ in Alkalilösungen ist ziemlich beträchtlich (s. S. 392) (Lachaud und Lepierre[942])). Mit siedender Kaliumnitratlösung geht $PbCrO_4$ nach Oechsner de Coninck[1142]) in eine rötliche, fluoreszierende Kolloidlösung über, die aber sehr unbeständig ist. In geschmolzenem $NaNO_3$ lösen sich bei dessen Schmelzpunkt 0,245 Proz. $PbCrO_4$ (Guthrie[890])).

Das spezifische elektrische Leitvermögen der bei 18^0 gesättigten Lösung ist von der Größenordnung $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm (Kohlrausch[1117])).

Beim starken Glühen verliert $PbCrO_4$ (unter Bildung von $2PbO \cdot CrO_3$ 4 Proz. O; in Wasserstoff wird es völlig reduziert zu Pb und Cr_2O_3. Der Rückstand nimmt im Sauerstoffstrom wieder einen Teil des Sauerstoffs auf, worauf seine Anwendbarkeit in der Elementaranalyse, besonders zur Verbrennung chlorhaltiger Stoffe, deren Chlor an Blei gebunden wird, beruht (Marchand[659])).

$PbCrO_4$ wird durch verdünnte Kalilauge in basisches Salz verwandelt, das sich im Überschuß auflöst; konzentrierte Lauge gibt PbO, schmelzendes KOH PbO_2 [942]).

Durch Alkalicarbonatlösung wird Bleichromat zersetzt, aber im allgemeinen nicht nach der Gleichung $PbCrO_4 + K_2CO_3 \rightleftarrows PbCO_3 + K_2CrO_4$. Die Versuche, die Golblum und Stoffella [1176]) unter dieser einfachen Annahme zur Ermittelung des Gleichgewichts ausgeführt haben, sind daher in ihrer Deutung zweifelhaft, weil die Möglichkeit des Auftretens von basischem Bleichromat und basischem Bleicarbonat nicht berücksichtigt worden ist; auch die wahrscheinliche Bildung von Bleikaliumchromat ist nicht in Betracht gezogen. Nach einer ausführlichen Untersuchung von Auerbach und Pick [1299]) setzt sich Bleichromat mit verdünnter Alkalicarbonatlösung zu basischem

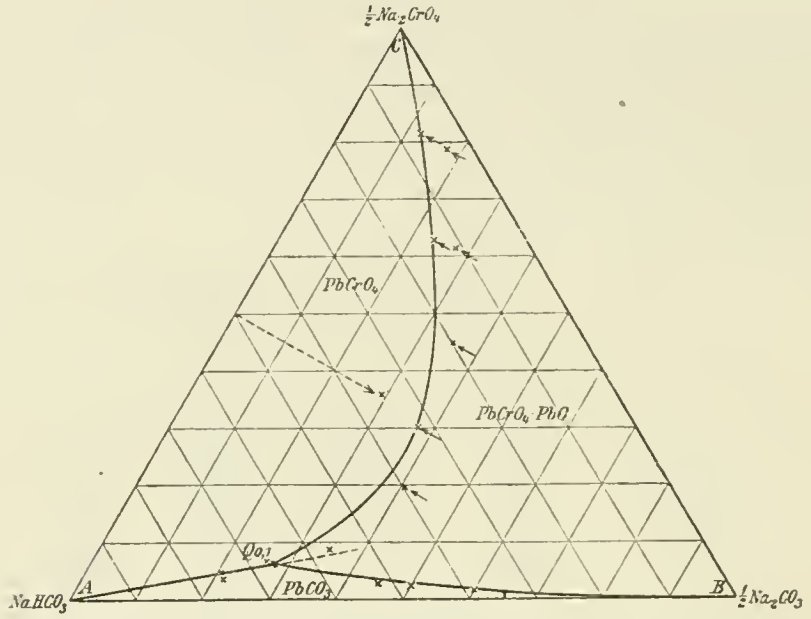


Fig. 26. Gleichgewicht zwischen Bleichromat und 0,1 n Sodalösung bei 18°.

Bleichromat um, bis ein gewisser, von der Konzentration der angewandten Lösung abhängiger Alkalichromatgehalt in der Lösung erreicht ist:

$$2PbCrO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows PbCrO_4 \cdot PbO + 2NaHCO_3 + Na_2CrO_4.$$

Die Lage dieses Gleichgewichts wurde für verschiedene Konzentrationen ermittelt. Da die Gleichgewichtslösungen Carbonat, Hydrocarbonat und Chromat nebeneinander enthalten, werden sie am besten im Dreiecksdiagramm veranschaulicht, wie dies in Fig. 26 für Lösungen mit dem Gesamt-Na-Gehalt 0,1 n bei 18° geschehen ist. Die Kurve CQ gibt die Zusammensetzung der Lösungen an, in denen neutrales Bleichromat neben basischem Bleichromat beständig ist, wobei nicht nur von reiner Sodalösung, sondern auch von Gemischen mit Bicarbonat oder mit Chromat ausgegangen wurde. Die Pfeile bezeichnen den Weg, auf dem das Gleichgewicht erreicht wurde; es stellte sich zum Teil sehr träge, erst nach mehrtägigem Schütteln ein, mitunter wurde auch völlige Reaktionshemmung beobachtet. Die Umkehrbarkeit der Reaktion ist keine vollständige, indem die Umsetzung des roten basischen Salzes zum gelben neutralen bei etwas höherem Natriumchromatgehalt stehen bleibt als in der umgekehrten Richtung, was wahrscheinlich auf verschiedene Korngröße des gelben Salzes zurückzuführen ist (vgl. S. 390).

Die Umwandlung von Bleichromat in Bleicarbonat und umgekehrt

$$PbCrO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows PbCO_3 + Na_2CrO_4$$

kann nach der Figur nur in hydrocarbonatreichen Lösungen erfolgen; auf der Linie AQ sind $PbCrO_4$ und $PbCO_3$ nebeneinander beständig. QB entspricht dem Gleichgewicht bei der Umsetzung von basischem Bleichromat zu Bleicarbonat:

$$PbCrO_4 \cdot PbO + 2NaHCO_3 \rightleftarrows 2PbCO_3 + Na_2CrO_4 + H_2O.$$

Im Punkte Q, der auf den verschiedensten Wegen erreicht werden kann, sind gleichzeitig neutrales und basisches Bleichromat neben Bleicarbonat und der Lösung beständig. Mit Veränderung der Gesamtnatriumkonzentration verschieben sich die Kurven so, daß in verdünnteren Lösungen das Gebiet des basischen Bleichromats, in konzentrierteren das des neutralen zunimmt; ferner vergrößert sich mit zunehmender Gesamtkonzentration der Bereich der Lösungen, in denen $PbCO_3$ beständig ist, und schließlich gewinnt dann noch (in Lösungen, die viel Soda neben Hydrocarbonat enthalten; in der Fig. 26 rechts unten nur angedeutet) das Doppelsalz $Na_2Pb_2CO_3(OH)$, basisches Bleinatriumcarbonat, oder bei Kaliumsalzen statt dessen Bleiweiß, basisches Bleicarbonat, an Bedeutung; bei der Einwirkung konzentrierter Soda- oder Pottaschelösungen auf Bleichromat kann daher unter Umständen zunächst jenes Doppelsalz bzw. Bleiweiß entstehen.

Mit Natriumhydrocarbonatlösung setzt sich Bleichromat unter Kohlensäureentwicklung zu Bleicarbonat um; auch diese Reaktion

$$PbCrO_4 + 2NaHCO_3 \rightleftarrows PbCO_3 + Na_2CrO_4 + CO_2 + H_2O$$

ist umkehrbar und macht schon bei sehr geringen Kohlensäuredrucken halt.

Für die Konstanten der untersuchten Gleichgewichte berechnen Auerbach und Pick folgende für 18° geltende Annäherungswerte (wobei die Gesamtsalzkonzentrationen statt der Ionenkonzentrationen eingesetzt wurden):

Bleichromat $\rightleftarrows$ basisches Bleichromat	$[CrO_4''] \cdot [HCO_3']^2/[CO_3'']^2 = 0{,}057$
Bleicarbonat $\rightleftarrows$ basisches Bleichromat	$[HCO_3']^2/[CrO_4''] = 1{,}95$
Bleichromat $\rightleftarrows$ Bleicarbonat	$[CrO_4'']/[CO_3''] = 0{,}2$
desgl. bei Gegenwart von CO_2	$[H_2CO_3] \cdot [CrO_4'']/[HCO_3']^2 = 4 \cdot 10^{-5}$.

Aus diesen Konstanten ergaben sich dann Werte für die Löslichkeitsprodukte des neutralen und basischen Bleichromats (s. S. 390 u. 394).

Die Umsetzung von Bleichromat mit Alkalisulfat

$$PbCrO_4 + K_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + K_2CrO_4$$

kann nur zu einem sehr geringen Betrage verlaufen, weil Bleichromat gegenüber Bleisulfat das bei weitem schwerer lösliche Salz ist. Versuche von Milbauer und Kohn[1355]) über dieses Gleichgewicht bestätigten die Erwartung, führten aber für die maßgebende Konstante nur zu Annäherungswerten.

Bleibichromat $PbCr_2O_7$ bildet sich aus $PbCrO_4$ in 6,87 bis 10,8 molarer Chromsäurelösung (Cox[1077])) als glänzend rotes Kristallpulver, das von Wasser wieder zu $PbCrO_4$ zersetzt wird[854, 969]). Mayer[1021]) stellte es durch Kochen von Bleiacetat mit Chromsäure in konzentrierter Salpetersäure her (vgl. dazu[1012])). Auch auf elektrolytischem Wege läßt sich $PbCr_2O_7$ darstellen; nach Elbs und Nübling[1039b]) scheidet es sich aus der Anodenflüssigkeit, die bei der Elektrolyse sehr konzentrierter Chromsäurelösung an einer Bleianode entsteht und Plumbichromat enthält, allmählich kristallinisch ab und kann aus siedendem, chromsäurehaltigen Eisessig zu gut ausgebildeten, tief

braunroten Prismen mit starkem Glanz und stahlblauer Oberflächenfarbe umkristallisiert werden. Auch ein Hydrat soll erhalten worden sein[854]).

Basische Bleichromate. a) $2PbO \cdot CrO_3 = PbCrO_4 \cdot PbO$ (Chromorange, Chromrot). Die zahlreichen Vorschriften für die Darstellung dieses als Farbstoff wichtigen Salzes liefern nach Nuance und technischer Verwertbarkeit erheblich verschiedene Präparate. Als scharlachrotes Pulver erhält man es, wenn man $PbCrO_4$ mit KOH, $PbCO_3$, PbO oder K_2CrO_4, also im allgemeinen mit alkalischen Stoffen behandelt[640]); beim Kochen von PbO, $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$ mit K_2CrO_4 entstehen kleine karmoisinrote Kristalle[632, 1052]), und aus einer alkalischen Bleichromatlösung kann man durch ganz langsame Ausfällung mit CO_2 gelbe Nadeln erhalten. Als feurig zinnoberrotes Pulver, das aus feinen glänzenden Kristallen besteht, — Chromzinnober — erhielten Liebig und Wöhler[619]) die Verbindung beim Eintragen von $PbCrO_4$ in geschmolzenen Salpeter, bis zu dessen fast völliger Zersetzung, Abgießen der geschmolzenen Masse und schnelles Auswaschen des Rückstandes[936]). Wie schon oben (S. 389) besprochen wurde, bildet sich dieses basische Salz nach Cox[1077]) auch durch Hydrolyse von $PbCrO_4$ in Lösungen, die weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l CrO_3 enthalten. Ferner entsteht es aus dem neutralen Bleichromat nach Auerbach und Pick[1299]) durch verdünnte Alkalicarbonatlösung; die dabei auftretenden Gleichgewichte sind S. 392 erörtert und graphisch veranschaulicht.

In Wasser ist das rote basische Bleichromat sehr schwer löslich; aus den Gleichgewichten berechnen Auerbach und Pick das Löslichkeitsprodukt bei 18° zu $[Pb^{\cdot\cdot}]^2 \cdot [CrO_4''] \cdot [OH']^2 = 6 \cdot 10^{-35}$, entsprechend einer Blei-Ionenkonzentration von etwa $2 \cdot 10^{-7}$ Mol/l, also von derselben Größenordnung wie bei $PbCrO_4$.

Durch Essigsäure, auch schon durch Natriumhydrocarbonat bei Gegenwart von Chromat, wird $PbCrO_4 \cdot PbO$ wieder in $PbCrO_4$ zurückverwandelt.

Über die Bildung von Chromrot in Glasuren s. [1215, 1255]).

b) $3PbO \cdot CrO_3 = PbCrO_4 \cdot (PbO)_2$ kommt natürlich als Melanochroit oder Phoenikochroit vor und soll auch durch Zusammenschmelzen von $PbCl_2$ mit K_2CrO_4 bei sehr hoher Temperatur entstehen[697]); es kristallisiert in rubinroten rhombischen Säulen von der Dichte 5,75 (Hermann[651])).

c) $4PbO \cdot CrO_3 \cdot H_2O$ erhielt Strömholm[1052]) bei vorsichtiger Behandlung von $Pb(OH)_2$ mit K_2CrO_4 in Form ockerfarbiger Nadeln.

Doppelsalze des Bleichromats erhielten Lachaud und Lepierre[936]) durch Schmelzen von $PbCrO_4$ mit dem betreffenden Alkalinitrat oder durch Erhitzen der Komponenten:

$PbK_2(CrO_4)_2$, gelbe hexagonale Platten, durch Wasser zersetzlich[935, 1116, 1332]).

$PbK_2(CrO_4)_2 \cdot 2PbO$, orange Prismen.

$PbNa_2(CrO_4)_2$, gelbe gerade Prismen.

$PbNa_2(CrO_4)_2 \cdot 2PbO$, orange Prismen.

$PbLi_2(CrO_4)_2$ aus $PbCrO_4$ und konzentrierter Li_2CrO_4-Lösung bei 140°[936]).

Plumbichromat $Pb^{IV}(CrO_4)_2$ oder auch Plumbidichromat $Pb^{IV}(Cr_2O_7)_2$ ist nach Elbs und Nübling[1039b]) in der Anodenflüssigkeit enthalten, die sich bei der Elektrolyse einer sehr konzentrierten Chromsäurelösung (130 g CrO_3 in 100 ccm) mit einer Stromdichte von 2 bis 3 Amp./qdm mit Bleianode und Tondiaphragma bildet. Es zersetzt sich langsam unter Sauerstoffentwicklung zu Plumbodichromat:

$Pb(CrO_4)_2 \rightarrow PbCr_2O_7 + O$ oder $Pb(Cr_2O_7)_2 \rightarrow PbCr_2O_7 + 2CrO_3 + O$, während es in verdünnterer Chromsäurelösung oder in Wasser wesentlich zu PbO_2 hydrolysiert wird.

Wismutchromate. Bei der ganz auffälligen Neigung des Wismuts zur Bildung basischer Salze durch Hydrolyse seiner Salzlösungen ist es leicht erklärlich, daß ein neutrales Wismutchromat nicht bekannt, dagegen zahlreiche basische Chromate beschrieben sind. Der allgemein eingeschlagene Weg zu ihrer Darstellung bestand darin, daß eine Wismutnitratlösung mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ versetzt und der dabei entstehende Niederschlag — ein Kalium-Wismutchromat (s. S. 396) — in der Mutterlauge erhitzt und mit Wasser, Säuren oder Alkalien weiter behandelt wurde. Für die Erzeugnisse wurden folgende Formeln aufgestellt:

	$Bi_2O_3 : CrO_3$	
$9Bi_2O_3 \cdot CrO_3$	3 : 0,33	[1015]).
$33Bi_2O_3 \cdot 8CrO_3$	3 : 0,73	
$3Bi_2O_3 \cdot CrO_3$	3 : 1	hellorange Pulver
$3Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$	3 : 2	zitronen-hellorange Mikrokristalle
$Bi_2O_3 \cdot CrO_3$	3 : 3	zinnoberrote Nadeln
$Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$	3 : 6	orangegelbe Schuppen
$5Bi_2O_3 \cdot 11CrO_3 \cdot aq$	3 : 6,6	ziegelrotes Kristallpulver
$3Bi_2O_3 \cdot 7CrO_3$	3 : 7	hellorange Pulver
$Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3 \cdot aq$	3 : 12	rubinrote, monokline Prismen (mikrokrist.)

Da nun erfahrungsgemäß ein großer Teil der früher als „basische Salze" beschriebenen Verbindungen nichts als Gemische sind, so ergibt sich die Notwendigkeit, auch die Wismutchromate von diesem Gesichtspunkte aus zu prüfen, wobei es sich dann zeigt, daß aus den wenig charakteristischen Eigenschaften und den rein qualitativen Angaben über die Bildungsweisen irgendein sicherer Schluß auf die Individualität der angeführten Stoffe nicht möglich ist.

Dagegen gibt eine Untersuchung von Cox[1077]) wichtige Anhaltspunkte zur Beurteilung jener Frage. Cox hat — auf Grund der Phasenregel — bestimmt, welche Verbindungen des Wismuts mit einer Chromsäure gegebener Konzentration im Gleichgewicht sind, und ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß keine chromsäurereichere Verbindung als $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ bestehe, und daß der nächst chromsäureärmere Stoff $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ noch neben Lösung mit minimalem Chromsäuregehalt existieren kann. Damit ist die Existenz einiger der angenommenen Verbindungen teils mit Sicherheit ausgeschlossen, teils wenigstens für das System Bi_2O_3—CrO_3—H_2O sehr unwahrscheinlich, wenn auch zugegeben werden muß, daß diese Stoffe in anderen Systemen, z. B. K_2O—Bi_2O_3—CrO_3—H_2O, also unter den Bedingungen, unter denen wenigstens die beiden erstgenannten erhalten wurden, möglicherweise als chemische Individuen vorhanden sind.

Über das System Bi_2O_3—CrO_3—H_2O hat Cox[1077]) folgende Angaben für 25° gemacht. Eine gesättigte CrO_3-Lösung ist 10,8 molar; bei Zusatz von Bi_2O_3 steigt — auf Kosten des Bodenkörpers CrO_3 — die Konzentration auf 11,17 Mol CrO_3 und 0,1 Mol Bi in 1 l, dann findet Abscheidung von $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ statt. Die 11,17 molare CrO_3-Lösung ist also gleichzeitig mit CrO_3 und $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ im Gleichgewicht. Bei Zusatz von Wasser zu dieser

Flüssigkeit geht zuerst alles CrO_3 in Lösung, dann bleibt $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ allein Bodenkörper, bis die Konzentration auf 7,8 molar an CrO_3 und 0,04 molar an Bi gesunken ist. Hier scheidet sich zuerst $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ ab; bei weiterem Wasserzusatz wird alles $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ unter Bildung von $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ aufgezehrt, und dieses bleibt bei steigender Verdünnung Bodenkörper, bis die Konzentration der Lösung an CrO_3 auf 0,00001 molar an CrO_3, also praktisch auf 0 gesunken ist.

$Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$*) entsteht auch aus basischeren Chromaten durch HNO_3 [824, 1077]), bildet mikroskopisch kleine, rubinrote, monokline Prismen; es wird von Wasser zersetzt, desgleichen durch Hitze [824]).

$Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ (mitunter als Bismutylbichromat $(BiO)_2Cr_2O_7$ formuliert) entsteht auch, wenn der aus Wismutnitratlösung durch $K_2Cr_2O_7$ oder K_2CrO_4 gefällte (kaliumhaltige, s. unten) eigelbe Niederschlag dauernd mit heißem Wasser gewaschen wird [709, 824, 846, 941]) als orangegelbes Kristallpulver, in Wasser ganz unlöslich und deshalb zur analytischen (gravimetrischen oder titrimetrischen) Bestimmung von Bi geeignet (vgl. Rupp und Schaumann [1014])). Es scheint auch ein analoges Salz mit $1H_2O$ (in rhombischen Nadeln) zu existieren [829]).

$3Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ und $3Bi_2O_3 \cdot CrO_3$, die neben sauren Lösungen nicht auftreten, scheinen in Gegenwart von Alkali existenzfähig zu sein, wofür wenigstens ihre Bildungsweisen sprechen.

Doppelsalze von Wismutchromat entstehen nach Preis und Raymann [846]) primär stets bei der Fällung von Wismutsalzen mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$**). Der zuerst eigelbe, voluminöse Niederschlag wird unter der Lösung — falls nicht zu viel überschüssiges K_2CrO_4 vorhanden — orange, dicht und kristallinisch und zeigt dann die Zusammensetzung $K_2O \cdot Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$. Durch Kochen mit Wasser wird alles K entfernt und es verbleibt $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$. Wird das Doppelsalz $K_2O \cdot Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ mit konzentrierter Chromsäurelösung erwärmt, so entstehen dunkelrote Kristalle von $K_2O \cdot Bi_2O_3 \cdot 6CrO_3 \cdot H_2O$, die von Wasser gleichfalls unter Bildung von basischem Wismutchromat zersetzt werden [846]).

Chromichromate. Die Verbindungen des Chromioxydes mit Chromsäure nehmen unter den Chromaten eine besondere Stellung ein, weil sie sich ihrer empirischen Zusammensetzung nach als „Chromoxyde" darstellen, deren Oxydationsstufe zwischen Cr_2O_3 und CrO_3 liegt.

Es sind die folgenden Verbindungen — meist in wasserhaltigem Zustande — beschrieben worden:

a) $2Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = Cr_5O_9$
b) $3Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3 = Cr_8O_{15}$
c) $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = Cr_3O_6 = CrO_2$
d) $Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3 = Cr_4O_9$
e) $Cr_2O_3 \cdot 3CrO_3 = Cr_5O_{12}$
f) $Cr_2O_3 \cdot 4CrO_3 = Cr_6O_{15}$,

von denen aber nur a) und c) als chemische Individuen hinreichend charakterisiert sind, während die anderen — amorphe Stoffe — vielleicht nur als Gemische zu betrachten sind.

*) $+ 1H_2O$ nach Muir [824]).

**) Es ist nicht ausgeschlossen, daß die unklaren Angaben über die basischen Wismutchromate zum Teil dadurch bedingt sind, daß die untersuchten Produkte noch alkalihaltig waren.

Alle diese Verbindungen entstehen entweder durch teilweise Oxydation von Chromihydroxyd oder durch teilweise Reduktion von Chromtrioxyd oder durch die Umsetzung von Chromisalzen mit Chromaten. a), b), c) und d) wären basische Chromate, e) das neutrale und f) ein saures Salz.

Braunes Chromoxyd $2Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = Cr_5O_9$ entsteht beim Durchleiten eines raschen Stromes von Chromylchloriddampf durch ein über 300° — aber nicht bis zum Glühen — erhitztes Rohr, sowie durch Erhitzen von Chromtrioxyd auf die gleiche Temperatur (Wöhler und Neger[729]), Geuther und Merz[741]), Sone und Ishiwara[1373])). Dies basische Chromichromat bildet kleine, stark glänzende, rhombische Säulen von einer ins Violette ziehenden Farbe und der Dichte $d_{10^0} = 4$. Es ist stark magnetisch, verliert diese Eigenschaft aber beim Glühen an der Luft, wobei es allerdings nur schwierig und unvollständig in Cr_2O_3 übergeht. In allen Säuren ist es unlöslich; auch von Alkalihydroxydlösungen wird es nur langsam in Cr_2O_3 und Chromat zerlegt[741]).

Shukow[1121]) hat angegeben, daß alle durch Erhitzen von CrO_3 unter 500° erhaltenen intermediären schwarzen Oxyde unmagnetisch sind, daß man aber bei 500° bis 510° stark magnetische Oxyde erhält, deren maximaler Magnetismus einer Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3 = Cr_4O_9$ entspricht. Für dies Oxyd ist der spezifische Magnetismus $\varkappa \cdot 10^6 = 6800$; der magnetische Umwandlungspunkt liegt bei 120° bis 130°. Das aus CrO_2Cl_2 dargestellte Oxyd ist dreimal so magnetisch wie Cr_4O_9; dies scheint demnach von dem magnetischen Cr_5O_9 verschieden, aber gleichfalls ein chemisches Individuum zu sein.

„Chromdioxyd", $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = Cr_3O_6 = CrO_2$, ist bisher in wasserfreiem Zustande nicht erhalten worden, da bei dem Versuch, es zu entwässern, stets tiefergreifende Umwandlungen stattfinden. Über seine Natur gehen die Meinungen stark auseinander. Während die größere Anzahl der Chemiker es als basisches Chromichromat betrachtet, vertreten einige die Ansicht, daß ein einfaches „Chromdioxyd", also ein Abkömmling des 4-wertigen Chroms vorliege. Die Bildungsweisen und das Verhalten zu chemischen Agentien stützen die erste Auffassung stark; für die andere fehlt solange der entscheidende Beweis, als die Existenz des vierwertigen Chroms nicht in einwandfreier Weise dargetan worden ist.

Auf trockenem Wege wird $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot$aq. erhalten durch Erhitzen von getrocknetem Chromihydroxyd im Luft- oder Sauerstoffstrom. Die Absorption von Sauerstoff beginnt bei 240° und erreicht ihr Maximum nach Moissan[856]) bei 440°, nach Manchot und Kraus[1078]) bei 300° bis 350°; die günstigste Temperatur hängt wohl von Temperatur und Dauer des Trocknens des Chromihydroxydes ab. Auch durch Erhitzen von Chrominitrat auf 400° bildet sich die Verbindung (Moissan) und ebenso aus Ammoniumdichromat in Luft bei 190° ($2CrO_2 \cdot H_2O$)[1115]). Das so erhaltene „Chromdioxyd" ist ein leichtes, schwarzes, sehr hygroskopisches Pulver, das bei Rotglut unter Erglimmen und Sauerstoffabgabe in Cr_2O_3 übergeht. In Wasser ist es unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure löst es sich langsam unter Chlorentwicklung; ebenso ist es löslich in Salpetersäure (unter Chromatbildung). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet sich Chromihydroxyd neben Chromat[856, 1078]). Alle diese Reaktionen entsprechen denen eines Chromichromates. Wasserreiche „Hydrate eines Chromdioxydes" entstehen bei den folgenden Reaktionen als Niederschläge: Einwirkung — nicht überschüssiger — Chromsäurelösung auf

Chromihydroxyd[643]); Fällung von Chromisalzen mit CrO_4''-Ionen[643, 667, 675, 742]); Reduktion von verdünnter $K_2Cr_2O_7$-Lösung durch Stickoxyd, wobei zuerst Dunkelfärbung, dann Niederschlag auftritt[641, 677, 812]); Reduktion von Kaliumbichromat (nicht K_2CrO_4!) durch Kochen mit $Na_2S_2O_3$ oder Schwefel[758, 787, 953]); Reduktion von Kaliumbichromatlösung durch Alkohol unter dem Einfluß des Lichtes[730]); Erhitzen eines Gemenges von $K_2Cr_2O_7$ und kristallisierter Oxalsäure mit konzentrierter Salpetersäure bis fast zum Schmelzpunkt des Salpeters[743]); Behandlung von Chromsäurelösung mit Kaliumjodid[1099]).

Je nach der Darstellung sind die erhaltenen amorphen Produkte hellbraun bis rotbraun. Sie sind nicht als echte Hydrate zu betrachten, sondern als Adsorptionsverbindungen von $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ mit Wasser, also als amorphe kolloidale Substanzen oder Hydrogele nach v. Bemmelen, d. h. ihr Wasserdampfdruck ist vom Dampfdruck der Umgebung kontinuierlich abhängig; je trockener die Atmosphäre und je höher die Temperatur, um so mehr Wasser geben sie ab. Diese Entwässerung ist jedoch nicht umkehrbar, weil das Hydrogel allmählich Umwandlungen erfährt, die das Adsorptionsvermögen für Wasser schwächen, doch sind auch ziemlich weitgehend (z. B. bei 100°) entwässerte Stoffe fähig, wieder etwas Wasser aufzunehmen; sie erscheinen also hygroskopisch. Die in den verschiedenen Hydraten gefundenen Wassergehalte sind also rein zufälliger Natur, d. h. von der Vorbehandlung abhängig. Zugunsten dieser von Meerburg[1099]) vertretenen Ansicht spricht auch die Tatsache, daß diese Chromichromate bei ihrer Bildung z. T. eine Zeit lang kolloidal gelöst bleiben und erst nach und nach ausfallen. Bei höherer Temperatur geben sie mit dem Wasser auch Sauerstoff ab und liefern schließlich Cr_2O_3. Diese Dissoziation des wasserarmen Chromdioxyds ist nach L. Wöhler und P. Wöhler[1119]) nicht umkehrbar bis etwa 700° und demnach wohl als eine exotherme Reaktion zu betrachten, so daß meßbare Gleichgewichtszustände erst bei viel höherer Temperatur erreicht werden. (Vgl. auch Chromtrioxyd S. 327.) „Chromdioxydhydrat" gibt bereits langsam an kaltes, schneller an warmes Wasser Chromsäure ab, so daß schließlich nur Chromihydroxyd zurückbleibt; es ist in Säuren löslich und gibt mit Alkalien Chromihydroxyd und Chromat*), verhält sich also wie Chromichromat.

Da es beim teilweisen Entwässern in das „schwarze Chromdioxyd" übergeht, das auch durch Oxydation von $Cr(OH)_3$ gebildet wird, so ist wohl auch dieses als Chromichromat zu betrachten.

Neben diesen amorphen Produkten scheint auch noch ein kristallisiertes „Chromdioxyd" zu bestehen, das Godefroy[878]) bei der Einwirkung von Chlor oder Jod auf eine alkoholhaltige Kaliumbichromatlösung in braunen glänzenden Blättchen erhielt, die die Zusammensetzung $2CrO_2 \cdot 3H_2O$ zeigten, bei 300° ihr Wasser verlieren und in verdünnten Säuren unlöslich sind. Ob diese Substanz mit den anderen als identisch zu betrachten ist, steht noch nicht fest.

Manganchromate. Bei der Einwirkung von löslichen Chromaten auf Manganosalze bilden sich langsam braune bis schwarze Niederschläge, die man früher als basische Manganochromate betrachtete. Tatsächlich handelt es sich aber nicht um eine einfache Umsetzung, sondern, wie Gröger[1056]) gezeigt hat, um eine verwickelte Reaktion, indem nämlich das Mangan durch die Chromsäure in höhere Oxydationsstufen übergeführt wird. Sieht man zu-

*) Über die Einwirkung von H_2O_2 vgl. [902]).

nächst von der möglichen Bildung von Manganat und Permanganat ab, so ist das Auftreten von Mn_2O_3 und MnO_2 wahrscheinlich, und da bei der Reaktion Chromisalz gebildet wird, so kann neben Manganochromat noch Manganichromat, außerdem Chromimanganit und Chromichromat entstehen, wozu noch Mischsalze kommen. Eine rein analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte kann insofern keine Klarheit schaffen, als auch durch höhere Manganoxyde Chromisalz in Chromsäure übergeführt wird, so daß die Analysenresultate nicht eindeutig sind. Es werden sich also bei der Einwirkung von Chromaten auf Manganosalze Gleichgewichtszustände zwischen $Mn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$, MnO_3'', $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, CrO_4'', auch MnO_4'' und MnO_4' einstellen, die von Temperatur und Konzentration, besonders aber auch von der Gegenwart von $H^{\cdot}$ oder OH' abhängen und noch einer eingehenden Untersuchung bedürfen.

Wie bei allen Schwermetallen, so ist auch beim Mangan die Wirkung der verschiedenen Chromate, wie Gröger[1056]) zeigen konnte, nicht gleichartig. Während Na_2CrO_4 in der Kälte mit $Mn^{\cdot\cdot}$ einen natriumhaltigen Niederschlag gibt, aus dem das Na leicht entfernbar ist, entstehen in der Hitze sofort natriumfreie Produkte der empirischen Zusammensetzung $2MnO \cdot CrO_3 \cdot aq$ bis $3MnO \cdot 2CrO_3 \cdot aq$. Die mit $(NH_4)_2CrO_4$ gefällten Niederschläge halten das Ammonium schon beträchtlich fester, wohl infolge von Bildung von Ammonium-Manganchromaten. Wird Manganosalz in verdünnter Lösung kalt mit K_2CrO_4 gefällt, so entstehen kaliumreiche Verbindungen, die in der Siedehitze kaliumfrei erhalten werden können und dann etwa 2MnO auf 1Cr enthalten (früher beschrieben als $2MnO \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$). Wird jedoch eine konzentrierte K_2CrO_4-Lösung mit $MnCl_2$ versetzt, so entsteht eine rote kristallinische Fällung, das normale Kalium-Manganochromat $K_2Mn(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$[913, 1056]). Dies ist ein reines Manganochromat, während in allen anderen erwähnten Produkten mit Sicherheit höhere Oxydationsstufen des Mangans und dementsprechend dreiwertiges Chrom enthalten ist.

Die von Hensgen[901]) beschriebenen Verbindungen $K_2Mn_2(CrO_4)_3 \cdot 4H_2O$ und $(NH_4)_2Mn_2(CrO_4)_3 \cdot 4H_2O$ müssen nach den obigen Ausführungen als höchst zweifelhaft betrachtet werden.

Manganbichromat ist nicht bekannt[1144]), wohl aber „Additionsverbindungen", die wohl Manganoammine sind: Manganbichromat-4-Pyridin $MnCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$[1103, 1118]), rote, wasserlösliche Kristalle, und Manganbichromat-4-Anilin, kleine Kristalle[1103]).

Eisenchromate. Verbindungen von Fe^{II} mit Chromsäure sind nicht bekannt und auch wohl kaum herstellbar, weil neben dem starken Oxydationsmittel Cr^{VI} Reduktionsmittel wie Ferroverbindungen nicht beständig sind. Der durch $Fe^{\cdot\cdot}$ in Kaliumchromatlösungen erzeugte gelbbraune Niederschlag enthält nach Vauquelin nicht mehr Cr^{VI}, sondern Cr^{III}.

Ein normales Ferrichromat ist noch nicht erhalten worden; Maus[643]) sowie Elliot und Storer[742]) bekamen beim Behandeln von Ferrihydroxyd mit Chromsäurelösung eine braune Flüssigkeit, die beim Verdunsten eine in Wasser und Alkohol lösliche, amorphe Masse der Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot 4CrO_3$ (aq?) lieferte. — Bei Zusatz von Kaliumchromat zu einer Ferrisalzlösung entsteht ein brauner, durch Wasser zersetzlicher Niederschlag, dessen Formel $Fe_2O_3 \cdot CrO_3$ sein soll[742, 810a]).

Doppelsalze von Ferrichromat hat Hensgen[856b]) dargestellt:

Ferri-Kaliumchromat $FeK(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kristallisiert aus der dunkelroten Lösung, die man bei Zusatz von Ferrichlorid zu Kaliumchromatlösung

und Auflösen des entstandenen Niederschlages in Salzsäure oder einfacher aus Kaliumbichromatlösung und Ferrichlorid erhält, in rotgelben bis dunkelroten Krusten oder Blättern, die durch Wasser — nicht durch Alkohol — zersetzt werden.

Ferri-Ammoniumchromat $Fe(NH_4)(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kristallisiert beim Konzentrieren eines Lösungsgemenges von Ammoniumbichromat und Ferrichlorid in dunkelroten Blättern; es ist durch Wasser noch leichter zersetzlich als das Kaliumsalz.

Kobaltchromate. Kobaltmonochromat $CoCrO_4$ stellte Briggs[1138]) durch vierstündiges Erhitzen von 12,4 g $CoCO_3$, 20 g CrO_3 und 20 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 185° dar. Das grauschwarze Kristallpulver ist viel löslicher als das Nickelsalz. Ein Hydrat $CoCrO_4 \cdot 2H_2O$ bildet bronzefarbige, zugespitzte Prismen.

Kobaltbichromat $CoCr_2O_7 \cdot H_2O$ erhielt Briggs[1118]) durch Einkochen einer Lösung von Kobaltcarbonat (11 g) und Chromtrioxyd (21 g) in Wasser (15 g) als glänzend schwarze, zerfließliche Kristalle (s. auch Gröger[1144])).

Bei der Fällung von Kobaltsalzlösungen mit Alkalichromaten entstehen braunrote alkalihaltige Niederschläge, die durch andauernde Behandlung mit heißem Wasser in basische Chromate übergehen; solche entstehen auch beim Einengen einer Lösung von $CoCO_3$ in Chromsäure, wobei nicht unbeträchtliche Mengen höherer Kobaltoxyde gebildet werden (Gröger[1076, 1144])). Die für die basischen Chromate aufgestellten Formeln sind wechselnd[673, 785, 1076, 1138]). Während bei der Fällung von Kobaltchlorid mit Na_2CrO_4 auch bei Überschuß des letzten nur verhältnismäßig geringe Mengen von Natrium in den Niederschlag eingehen, der im wesentlichen als basisches Kobaltchromat zu betrachten ist, sind die mit Ammoniumchromat gefällten Niederschläge stark ammoniumhaltig, so daß bei Überschuß von Kobaltsalz ihre Zusammensetzung angenähert $(NH_4)_2O \cdot 4CoO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ ist, während bei Überschuß von $(NH_4)_2CrO_4$ das Verhältnis $(NH_4)_2O : Co$ auf etwa 1 : 2 steigt. Briggs[1118]) hat in der Kälte aus einer Lösung von 30 g Ammoniumchromat und 40 g Kobaltacetat in 180 g Wasser das normal zusammengesetzte Doppelsalz $(NH_4)_2Co(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (braungelbe Prismen) erhalten, und mit sehr konzentrierten Ammoniumchromatlösungen gewann Gröger[1116]) das Doppelsalz $3CoCrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 \cdot 2NH_3 \cdot 3H_2O$.

Noch ausgesprochener ist beim Kalium die Tendenz zur Doppelsalzbildung. Bereits bei Kobaltüberschuß entstehen Niederschläge der angenäherten Zusammensetzung $K_2O \cdot 4CoO \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$, während bei größerem K_2CrO_4-Überschuß kleine ziegelrote Kristallnadeln von normalem Kobaltkaliumchromat $CoK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sich bilden. Auch dieses wird — wie alle anderen erwähnten Verbindungen — von heißem Wasser zu basischen Kobaltchromaten hydrolysiert (Gröger[1076])).

Kobalt-Cäsiumchromat $CoCs_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$ stellte Briggs[1118]) — nicht ganz rein — dar.

Auffällig ist, daß die Kobaltdoppelsalze weniger stabil sind als die analogen Nickelverbindungen.

Vom Kobaltbichromat erhielten Krüß und Unger[969]) die Doppelsalze $CoCr_2O_7 \cdot (NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (bräunlichrote Tafeln) und $CoCr_2O_7 \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 7H_2O$.

Kobaltamminchromate. Von den zahlreichen Kobaltamminen des dreiwertigen Kobalts sind vielfach Chromate und Bichromate hergestellt wor-

den, die z. T. für jene Basen höchst charakteristisch sind und die deshalb bei den Kobaltamminen besprochen werden. Hier sollen nur noch einige als „Additionsverbindungen" beschriebene Stoffe Erwähnung finden, die aller Wahrscheinlichkeit nach ein aus Co^{II} und Ammin bestehendes Kation enthalten; sie werden aus einer wässerigen Kobaltsalz-Kaliumbichromatlösung durch Zusatz des entsprechenden Ammins gewonnen und sind leicht zersetzlich[1103, 1118]). (Chromiamminchromate sind bereits oben [S. 204ff.] beschrieben.)

Kobaltbichromat-4-Pyridin $CoCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$, dunkelbraune bis schwarze Kristalle; Kobaltbichromat-4-Anilin $CoCr_2O_7 \cdot 4C_6H_5NH_2$, rotes Pulver; Kobaltchromat-2-Äthylendiamin $CoCrO_4 \cdot 2C_2H_4(NH_2)_2$, lange gelbe Nadeln.

Nickelchromate. Nickelmonochromat $NiCrO_4$ erhielt Briggs[1138]) bei längerem Erhitzen einer Nickelbichromatlösung (6,5 g Ni_2CO_3, 10 g CrO_3, 10 g H_2O) im geschlossenen Rohr auf 260° als glänzend schwarze, in Wasser unlösliche Kristalle, die sich auch in Säuren nur schwer lösen. Da dieses Salz nicht direkt aus $Ni^{··}$ und CrO_4'' entsteht, so ist es vielleicht ein Polymerisationsprodukt von $NiCrO_4$. Über ein Additionsprodukt s. unten.

Nickelbichromat $NiCr_2O_7 \cdot 1{,}5H_2O$ erhielt Briggs[1118]) durch Lösen von $NiCO_3$ (5,5 g) und CrO_3 (10,5 g) in 7,5 g Wasser und Kochen bis zur Kristallbildung als zerfließliches Pulver (rotbraune Prismen). Es bildet leicht Additionsverbindungen, die unten beschrieben sind. — Versuche zur Darstellung von Trichromat s. bei Gröger[1144]).

Durch — nicht stark überschüssige — Alkalichromate wird aus $NiCl_2$- und $NiNO_3$-Lösungen in mäßiger Verdünnung bereits in der Kälte, aus $NiSO_4$ erst in der Hitze ein rotbrauner Niederschlag gefällt, der ein basisches (alkalihaltiges) Chromat darstellt und in überschüssiger Chromsäure löslich ist. Gröger[1087]) fand, daß diese basischen Chromate durch Wasser noch Säure verlieren, und daß sie nicht (wie bei Mn und Co) ein höheres Nickeloxyd enthalten.

Doppelsalze des Nickelchromates sind — meist durch doppelte Umsetzung von Nickelacetat mit konzentriertem überschüssigem Chromat — erhalten worden; ihre Stabilität wächst in der Reihe K, Rb, NH_4, Cs (Briggs[1020, 1045]), Gröger[1087, 1116]).

$NiK_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, gelbgrüne Kristalle, gibt bereits bei 10° viel Wasser ab und liefert mit $NiK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Mischkristalle; das 2-Hydrat bildet gelbe Kristallnadeln. Dem K-Salz entsprechen $NiRb_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCs_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NH_4)_2(CrO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Letzteres scheint nach Gefrierpunktsbestimmungen in Lösungen einigermaßen stabile Komplexe zu enthalten. Von Krüß und Unger[969]) ist ein Doppelsalz $NiCr_2O_7 \cdot 2Hg(CN)_2 \cdot 7H_2O$ beschrieben.

Nickelamminchromate. Als „Additionsverbindungen" der Nickelchromate mit Ammoniak und Amminen sind eine Reihe von Stoffen beschrieben, die sehr wahrscheinlich als Kation Nickel-Amminkomplexe enthalten[673, 786, 1020, 1045, 1087, 1103, 1116, 1118]):

$Ni(NH_3)_6CrO_4 \cdot xH_2O$ scheidet sich aus einer Lösung des basischen Chromates in Ammoniumhydroxyd in gelblich grünen geraden Säulen ab, die durch Luft und Wasser zersetzt werden[786]). — Außerdem existieren noch Ammoniumchromatdoppelsalze von Nickelamminchromaten, nämlich $Ni(NH_4)_2(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$[1020, 1045]); $Ni(NH_4)_2(CrO_4)_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$[1087]) und $2[Ni(NH_4)_2(CrO_4)_2] \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$[1116]).

Verbindungen mit organischen Basen entstehen aus den wässerigen, mit K_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$ versetzten Nickelsalzlösungen durch Zusatz der betreffenden Basen[1113, 1118]:

Nickelchromat-3-Äthylendiamin $NiCrO_4 \cdot 3C_2H_4(HN_2)_2$, dunkelgelbe Prismen; Nickelbichromat-4-Pyridin $NiCr_2O_7 \cdot 4C_5H_5N$, hellrote bis rotbraune Kristalle; Nickelbichromat-4-Anilin $NiCr_2O_7 \cdot 4C_6H_5NH_2$, rote Kristalle; Nickelbichromat-2-Äthylendiamin $NiCr_2O_7 \cdot 2C_2H_4(NH_2)_2$, dunkelrote Kristalle; Nickelbichromat-3-Äthylendiamin $NiCr_2O_7 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2$, hellrote prismatische Kristalle.

Chromate der Platinmetalle sind nicht bekannt; dagegen sind Chromate der Amminbasen dieser Elemente dargestellt worden, die für diese Verbindungen charakteristisch sind.

Ester der Chromsäure. Die Herstellung von Estern der Chromsäure ist erst vor wenigen Jahren Wienhaus[1331]) gelungen, trotzdem ihre Bildung bei gewissen Alkoholen sehr leicht erfolgt, wenn man die Petroläther- oder Tetrachlorkohlenstofflösung des Alkohols mit wässeriger Chromsäurelösung oder besser mit trockenem Chromtrioxyd behandelt. In beiden Fällen färbt sich die organische Flüssigkeit — unter Esterbildung — rot, während CrO_3 an und für sich von ihr nicht aufgenommen wird. Da primäre und sekundäre Alkohole, sowie Phenole von Chromtrioxyd sofort oxydiert werden, so war es nur möglich, die Chromate tertiärer, gegen Oxydation beständiger Alkohole zu gewinnen; als besonders geeignet erwiesen sich gewisse Terpenalkohole. Nach Zusammensetzung und Molargewicht sind diese Verbindungen neutrale Ester von H_2CrO_4. Sie sind zum Teil flüssig, zum Teil kristallisiert, gelb bis weinrot; im Dunkeln z. Teil recht beständig, im Licht aber zersetzlich. Die Ester sind unlöslich in Wasser, aber löslich in vielen organischen Flüssigkeiten. Recht beständig sind sie gegen Verseifung durch wässerige Alkalien, während sie durch alkoholische Laugen leicht zerlegt werden. Mit Wasserstoffperoxyd reagieren die Chromsäureester nicht wie die freie Säure. Die Tatsache, daß CrO_3 — infolge der Esterbildung — leicht von CCl_4 und Petroläther aufgenommen wird, kann vielleicht zum Nachweis und zu seiner Bestimmung benutzt werden. Über eine Verbindung $(C_6H_5)_5CrBr$ aus $CrCl_3$ und Phenylmagnesiumbromid vgl. [1405]).

Substitutionsprodukte der Chromsäure.

Im Vergleich mit Schwefelsäure ist das Vermögen der Chromsäure zum Austausch von Sauerstoff oder Hydroxylgruppen gegen Halogene und andere Radikale sehr erheblich vermindert. Zwar existiert noch eine ganze Anzahl von Halogeniden der Chromsäure, aber auch diese sind zum Teil sehr unbeständig, während der großen Gruppe der Stickstoffschwefelsäuren nur einige recht wenig charakterisierte Verbindungen bei der Chromsäure gegenüberstehen. Abkömmlinge der Polychromsäuren sind überhaupt nicht bekannt.

Halogenide der Chromsäure.

Theoretisch leiten sich von der den Chromaten zugrunde liegenden Säure $CrO_2(OH)_2$ durch Ersatz der Hydroxylgruppen durch Halogene die folgenden Abkömmlinge ab, von denen die mit einem Stern bezeichneten bisher überhaupt nicht darstellbar, die mit zwei Sternen nur in Form ihrer Salze bekannt sind:

CrO_2F_2 CrO_2Cl_2 $^*CrO_2Br_2$ $^*CrO_2J_2$ $^*CrO_2(CN)_2$
$^{**}CrO_2F(OH)$ $^{**}CrO_2Cl(OH)$ $^{**}CrO_2Br(OH)$ $^{**}CrO_2J(OH)$ $^*CrO_2CN(OH)$

Mit viel Wasser zerfallen alle diese Verbindungen vollständig in Chromsäure und Halogenwasserstoff, und es ist nicht bekannt, ob in konzentrierter Lösung komplexe Ionen der Form CrO_3R' bestehen können.

Chromylfluorid CrO_2F_2 (?). Bei der Destillation von Bleichromat mit Calciumfluorid und rauchender Schwefelsäure erhielt Unverdorben[638]) einen roten, chrom- und fluorhaltigen Dampf, der nach H. Rose[652]) auch mit Kaliumbichromat — an Stelle von $PbCrO_4$ — entsteht und der sich nach Dumas[642]) beim Abkühlen zu einer blutroten Flüssigkeit kondensieren läßt. Diese Flüssigkeit betrachteten sowohl die genannten Autoren wie auch Berzelius[644]) nach H. Roses Analysen als das normale, der Chromsäure entsprechende Chromhexafluorid. In neuerer Zeit ist aber von Oliveri[904]) die Ansicht ausgesprochen worden, daß ein Chromhexafluorid gar nicht existiere, jenes Produkt vielmehr das dem längst bekannten Chromylchlorid analoge Chromylfluorid sei. Aus den vorhandenen Angaben scheint nun zwar hervorzugehen, daß Oliveri das Chromylfluorid unter Händen hatte, es ist aber nicht entschieden, ob nicht auch unter ähnlichen Umständen das Hexafluorid (oder ein Gemisch beider Fluoride) entstehen kann. Die dem Chromylchlorid analoge Bildungsweise spricht zugunsten von Oliveris Ansicht, während andererseits die Existenz des Schwefelhexafluorides und des Wolframhexafluorides die Bildung eines Chromhexafluorides nicht unwahrscheinlich erscheinen läßt. Nach Ruff[1329]), der diese Verbindung neuerdings darstellen, aber nicht analysieren konnte, fehlt bisher jede Grundlage zur Beurteilung ihrer Zusammensetzung und ihrer Einheitlichkeit, und man darf sie daher nur unter Vorbehalt als „Chromylfluorid" bezeichnen.

Zur Darstellung von Chromylfluorid destilliert man nach Oliveri[904]) 60 g $K_2Cr_2O_7$, 31 g CaF_2 (gut getrocknet) und 110 g rauchende Schwefelsäure aus einer Platinretorte und kondensiert die Dämpfe in einer Kältemischung; nach Ruff[1329]) werden die Ausbeuten viel besser, wenn man in gekühlte Fluorsulfonsäure CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$ einträgt und langsam erwärmt.

Chromylfluorid ist eine bei niedriger Temperatur blutrote Flüssigkeit mit rotem Dampf von großer Tension, der Glas zersetzt. Mit Wasser zerfällt es unter Wärmeentwicklung in CrO_3 und HF, daher entsteht bereits an feuchter Luft daraus kristallisiertes CrO_3 und HF[638, 904, 1329]).

Mit SiO_2, B_2O_3 und As_2O_3 setzt sich dieser Stoff unter Bildung der entsprechenden Fluoride und CrO_3 um[638]). Auf organische Stoffe wirkt Chromylfluorid heftig ein, und zwar in derselben Weise wie Chromylchlorid; es entstehen mit Benzolhomologen, z. B. Toluol, zuerst Additionsverbindungen, die mit Wasser unter Bildung von Aldehyden zerfallen[895, 904]).

Fluorchromsaure Salze. Die freie Fluorchromsäure $CrO_2F(OH)$ konnte bisher nicht dargestellt werden, doch kennt man einige ihrer Salze. Diese Verbindungen $F \cdot CrO_2 \cdot OK$ und $F \cdot CrO_2 \cdot ONH_4$ können auch als Doppelverbindungen $KF \cdot CrO_3$ und $NH_4F \cdot CrO_3$ oder als $K_2CrO_4 \cdot CrO_2F_2$ und $(NH_4)_2CrO_4 \cdot CrO_2F_2$ betrachtet werden; es ist nichts Näheres über ihren Bau oder über ihre Ionisation in Lösung bekannt.

Kaliumfluorchromat $F \cdot CrO_2 \cdot OK$ (Streng[759])) erhält man beim

Kochen von Kaliumbichromat mit überschüssiger Flußsäure*) und Abkühlen der Lösung in Form rubinroter Quadratoktaeder. Es wird an der Luft oberflächlich matt und rotgelb und greift Glasgefäße an. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und verliert bei höherer Temperatur Sauerstoff und Fluor, dieses vielleicht in elementarem Zustande[903]). Beim Erhitzen in Glasgefäßen entweicht Sauerstoff und schließlich Siliciumfluorid. In Wasser löst es sich ziemlich leicht unter Zersetzung in Bichromat und Flußsäure[759]).

Ammoniumfluorchromat $F \cdot CrO_2 \cdot ONH_4$ entspricht nach Darstellung und Eigenschaften ganz dem Kaliumsalz (Varenne[859]), Werner[973])). Aus einer salpetersauren Lösung von Ammoniumtrichromat soll durch Flußsäure die Verbindung $(NH_4)_2CrO_4 \cdot 2CrO_2F_2 = (NH_4O \cdot CrO_2 \cdot F) \cdot CrO_2F_2$ in lebhaft roten Nadeln entstehen, die im Verhalten dem normalen Ammoniumfluorchromat ähneln[865]).

Chromylchlorid, Chromsäurechlorid, CrO_2Cl_2. Die Darstellung einer eigentümlichen flüchtigen Fluor-Chromverbindung durch Unverdorben[638]) regte Berzelius an, nach der entsprechenden Chlorverbindung zu suchen, deren Darstellung ihm auch bald gelang[644]); unabhängig hatte auch Dumas[642]) das Chromychlorid erhalten, und ungefähr zur gleichen Zeit wurde es auch von Thomson[645]) selbständig entdeckt. Die richtige Zusammensetzung des Chromylchlorides ermittelte zuerst Thomson[645]), dann H. Rose[652]), und die jetzt geltende Formel wurde zuerst von Walter[658]), einem Schüler von Dumas, vorgeschlagen; ihre Richtigkeit ergab sich besonders aus den späteren Dampfdichtebestimmungen.

Von den zahlreichen Bildungsweisen des Chromylchlorides seien die folgenden erwähnt:

1. Destillation eines Gemisches von Chromat (K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $PbCrO_4$) und Alkalichlorid mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure ([642, 644, 645, 654, 1243]).

2. Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf trockenes Chromtrioxyd[873, 885]), auf eine Suspension von CrO_3 in konzentrierter Schwefelsäure[831]) oder auf eine Lösung von CrO_3 in Eisessig[998]); ferner aus CrO_3 und sehr konzentrierter Chlorwasserstoffsäure[1012]), zweckmäßig unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure[1104]).

3. Erhitzen von CrO_3 mit $CrCl_3$ oder $FeCl_3$[718, 744]), von Cr_2O_3 in feuchtem Chlor[883]) oder von $CrCl_3$ in Sauerstoff bei 440°[883]).

4. Einwirkung von PCl_5 auf CrO_3 oder Chromate[717]).

5. Einwirkung von Chlorschwefelsäure[873]) oder von Pyroschwefelsäurechlorid[745]) auf Kaliumchromat.

6. Behandlung von CrO_3 oder Chromaten mit Acetylchlorid[1201]).

7. Erhitzen von Chlorochromaten[857]) oder Behandeln derselben mit Säuren[883]).

Zur Darstellung von Chromylchlorid wird nach Moles und Gomez[1243]) ein trockenes, fein gepulvertes Gemisch von 4 Molen Natriumchlorid (50 g) und 1 Mol Kaliumbichromat (80 g) in einer geräumigen, trockenen, mit Tubus und Vorlage versehenen Retorte mit 150 g rauchender Schwefelsäure in kleinen Teilen übergossen. Die Reaktion beginnt sofort, und

*) Wahrscheinlich auch darstellbar aus KF oder KHF_2 und trockenem CrO_3 (Koppel).

wegen der erheblichen Temperatursteigerung destilliert Chromylchlorid ab; später wird schwach erwärmt, bis die Schaumbildung aufhört (Ausbeute etwa 50 Proz.). Längeres und stärkeres Erhitzen erhöht die Ausbeute, führt aber zu Verunreinigungen des Destillates. — Früher (Wöhler[654]) wurde empfohlen, das Salzgemisch zu schmelzen und die Schmelze in großen Brocken zu verwenden; dies scheint aber bei vorsichtigem Arbeiten nicht erforderlich zu sein. Die mehrfach[1209]) vorgeschlagene Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure (an Stelle der rauchenden) gibt ebenfalls reichliche Ausbeuten, doch scheint wegen der alsdann erforderlichen stärkeren Erhitzung das Produkt weniger rein zu sein. Das rohe Chromylchlorid wird durch Teildestillation gereinigt. — Nach einer Vorschrift von Law und Perkin[1104]) wird eine Lösung von 50 g CrO_3 in 170 ccm konzentrierter Salzsäure mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 5 Teilen unter Kühlung versetzt, worauf sich nach einiger Zeit eine schwere Schicht von Chromylchlorid abscheidet, die man abtrennt und nach Durchsaugen von trockener Luft destilliert. Möglichste Erhöhung der HCl-Konzentration dürfte vorteilhaft sein. Nach Fry[1201]) erhält man Chromylchlorid in guter Ausbeute (80 Proz.), wenn man auf eine Lösung von CrO_3 in Kohlenstofftetrachlorid Acetylchlorid unter Zusatz von wenig Essigsäure einwirken läßt.

Chromylchlorid spielt in der qualitativen Analyse eine Rolle beim Nachweis von Chlor neben Brom und Jod; siehe hierüber auch Chromylbromid und -jodid S. 412.

Physikalische Eigenschaften. Chromylchlorid ist eine tiefrote Flüssigkeit mit gelbrotem Dampf (s. unten), die bei tiefer Temperatur zu hellroten feinen Nadeln erstarrt. Seine Dichte wurde mehrfach bestimmt:

$d_{4^0}^{-47^0} = 2{,}0521$ Moles und Gomez[1243]),
$d_{4^0}^{0^0} = 1{,}9586$ „ „ „
$d_{4^0}^{0^0} = 1{,}96101$ Thorpe[858]),
$d_{14{,}5^0}^{14{,}5^0} = 1{,}9354$ „
$d_{25^0}^{25^0} = 1{,}92$ Thorpe[777]),
$d_{4^0}^{25^0} = 1{,}9118$ Moles und Gomez[1243]),
d^{116^0} (Siedepunkt) $= 1{,}7578$ Thorpe[858]).

Thorpe[858]) hat auch genau die thermische Ausdehnung bestimmt.

Den Erstarrungspunkt fanden Moles und Gomez[1243]) mit einem Toluolthermometer zu $-96{,}5^0 \pm 0{,}5^0$.

Den Siedepunkt, der nach älteren Angaben[656, 777, 788, 1026]) bei 117^0 bis 118^0 liegt, haben Moles und Gomez[1243]) bei verschiedenen Drucken p bestimmt:

p =	232,3	236,0	300,4	338,0	364,8	408,0	424,0
t =	79,4°	79,9°	86,9°	90,5°	92,8°	96,2°	97,4°

432,0	478,4	525,0	544,7	626,8	645,8	696,0	700,0
97,8°	101,4°	104,5°	105,6°	110,2°	111,0°	113,8°	113,9°

750,8	763,1	792,6	795,7	839,1 mm Hg
116,3°	117,0°	118,1°	118,7°	120,4°

Diese Zahlen lassen sich gut durch die Gleichung:

$$t = 53{,}63 + 0{,}1271\,p - 0{,}000058\,p^2$$

ausdrücken; der Normalsiedepunkt (bei 760 mm) ergibt sich daraus zu $116{,}7^0$.

Nach Hittorf[731]) und Moles und Gomez[1243]) ist das Chromylchlorid ein Nichtleiter der Elektrizität; seine Dielektrizitätskonstante fand Walden[1026]) bei 20° zu 2,6.

Absorptionsspektrum. Nach Käbitz[1067]) absorbiert flüssiges Chromylchlorid das ganze Spektrum bis auf einen Streifen im Rot; sein Dampf hat die Farbe von NO_2 und zeigt im Spektroskop zahlreiche Banden, die sich in fünf gesetzmäßig gebaute Serien ordnen lassen. Die mit Chromylchlorid beladene Wasserstoffflamme leuchtet stark; wird sein Dampf durch Sauerstoff in die Bunsenflamme geleitet, so tritt eine violette Färbung auf; das Spektrum der Flamme zeigt 3 Streifen im Violett, 8 im Grün, 1 im Gelb, 3 im Orange und 2 im Rot von großem Glanze (Gottschalk und Drechsel[754])).

Chromylchlorid löst sich leicht in Wasser (unter Zersetzung), in anorganischen Chloriden, sowie in zahlreichen organischen Flüssigkeiten.

Für die Dichte des Dampfes von Chromylchlorid (bezogen auf Luft = 1) wurde gefunden: bei 127° 5,35 (Dumas[657])), bei 143,7° 5,9 (Walter[656])), bei 147° 5,69 (Dumas[657])), bei 181° 5,31 (Moles und Gomez[1243])), bei 200° 5,39 (Carstanjen[788])); aus dem Molargewicht 155 berechnet sich 5,35 CrO_2Cl_2 hat also als Dampf einfache Molargröße.

Die Bestimmung des Molargewichtes M von CrO_2Cl_2 aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ ist von Moles und Gomez[1243, 1353]) in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt worden:

In Phosphoroxychlorid

In 19,775 g $POCl_3$ sind gelöst g CrO_2Cl_2	Δ	M
0,261	0,592°	160
0,495	1,132	153
0,766	1,701	164
0,856	1,910	161

In Essigsäure

In 27,22 g Essigsäure sind gelöst g CrO_2Cl_2	Δ	M
0,290	0,237°	175
0,591	0,457	179
0,898	0,697	184
1,202	0,907	189

In Nitrobenzol

In 18,92 g $C_6H_5NO_2$ sind gelöst g CrO_2Cl_2	Δ	M
0,124	0,190°	241
0,356	0,685	192
0,586	1,158	187
0,923	1,956	175,5
1,268	2,620	179

In Äthylendibromid

In 39,97 g $C_2H_4Br_2$ sind gelöst g CrO_2Cl_2 | Δ | M

0,148	0,123°	399
0,467	0,625	220,5
1,072	1,710	185
1,216	1,913	187
1,360	2,150	186,7

In Stannibromid

In 78,44 g $SnBr_4$ sind gelöst CrO_2Cl_2 | Δ | M

0,2798	1,023°	97,8
0,6366	2,468	92,0
0,8816	3,428	91,8

In Antimonpentachlorid

In 56,77 g $SbCl_5$ sind gelöst g CrO_2Cl_2 | Δ | M

0,2246	0,340°	215
0,4408	0,710	202
0,6212	1,050	193

In Phosphoroxychlorid erhält man demnach ziemlich normale Werte; in Essigsäure wird das Molargewicht etwas zu hoch gefunden und steigt mit der Konzentration an, was mit älteren Bestimmungen von Meyer und Best[998]) übereinstimmt. Sehr auffällig sind die Ergebnisse bei Nitrobenzol, Antimonpentachlorid und Äthylendibromid, bei denen die anfänglich viel zu hohen Molargewichte mit steigender Konzentration abnehmen und sich einem etwas zu hohen Grenzwerte nähern. Dies läßt sich erklären durch die gemeinsame Wirkung einer Assoziation und einer beschränkten Mischkristallbildung zwischen Chromylchlorid und Lösungsmittel. Vielleicht spielt auch die Bildung von Zersetzungsprodukten (s. unten) im CrO_2Cl_2 hierbei eine gewisse Rolle.

Molekulargewichtsbestimmungen von Chromylchlorid nach der Siedemethode sind zuerst von Oddo und Serra[994b]) mit Benzol und CCl_4 als Lösungsmittel ausgeführt worden, wobei sich Werte zwischen dem einfachen und dem doppelten Molargewicht ergaben, allerdings ohne Rücksicht auf die Flüchtigkeit von ClO_2Cl_2; später haben Moles und Gomez[1353]) diesen Punkt in Betracht gezogen und dabei in CCl_4 und CS_2 ziemlich normale Werte erhalten:

In Tetrachlorkohlenstoff

In 32,8 g CCl_4 sind gelöst g CrO_2Cl_2 | Δ | M (korr.)

0,3556	0,222°	166,7
0,6224	0,376	170,6
0,9188	0,567	167
1,1924	0,723	169,9

In Schwefelkohlenstoff

In 24,93 g CS_2 sind gelöst g CrO_2Cl_2	Δ	M (korr.)
0,6104	0,321°	164
0,8910	0,471	164
1,2188	0,604	172
1,6260	0,804	172

Chromylchlorid ist auch selbst als Lösungsmittel für Molargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode benutzt worden; mit gelöstem CrO_3 ergab sich seine molare Siedepunktserhöhung zu 55,0 (Beckmann[1244]).

Für das elektrische Leitvermögen von Lösungen des Chromylchlorides in Nitrobenzol (über P_2O_5 getrocknet, Eigenleitvermögen unmeßbar klein) fanden Moles und Gomez[1353]) bei 25°:

Konzentration	0,0323	0,0724	0,1398	0,2170 Mol/l
Spez. Leitverm. $\varkappa \cdot 10^4$	1,63	1,88	1,93	2,08 rez. Ohm
Molares Leitverm. μ	5,05	2,60	1,38	0,96 „

In feuchtem Nitrobenzol sind die Werte zwei- bis fünfmal so groß; sie nehmen auch mit der Zeit zu. In allen Fällen sinkt das molare Leitvermögen mit zunehmender Konzentration, die Kurven, die das molare Leitvermögen und das Molargewicht in Nitrobenzol darstellen, verlaufen einander parallel.

Die Chlordampfdrucke von Chromylchlorid-Chlorgemischen und die Löslichkeit von Chlor in Chromylchlorid hat Roozeboom[892]) bestimmt.

Chemische Eigenschaften. Chromylchlorid ist in reinem Zustande unter Abschluß von Licht lange haltbar. Im Lichte zersetzt es sich langsam unter Entwicklung von Chlor und Abscheidung von CrO_2 ($Cr_3O_5Cl_2$?) (Etard[864]). Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180 bis 190° liefert es „Trichromylchlorid“, s. S. 409 (Thorpe[777]). Wird sein Dampf durch ein erhitztes Rohr geleitet, so entsteht oberhalb 300° „braunes Chromoxyd“ Cr_5O_9, bei hoher Temperatur dagegen Cr_2O_3 im kristallisierten Zustande (Wöhler und Neger[729]). Ist bei diesem Versuch Wasserstoff zugegen, so entsteht zuerst bei mäßigem Glühen CrO_2, das sich später in Cr_2O_3 zersetzt[751]).

Durch Wasser und alkalische Lösungen wird Chromylchlorid unter starker Wärmeentwicklung (s. S. 320) in Chromsäure und Salzsäure bzw. deren Salze zersetzt. Die Einwirkung von Chromylchlorid auf oxydierbare anorganische Stoffe ist durchweg äußerst heftig — selbst in der Kälte — und meist von Erhitzung und Feuererscheinung begleitet; sie kann durch geeignete Lösungsmittel (CCl_4) gemäßigt werden. Das Chromylchlorid gibt dabei nicht nur Sauerstoff, sondern auch Chlor ab und wird bei ausreichender Menge des Reduktionsmittels zu dreiwertigem Chrom — Oxyd oder Chlorid — reduziert. In dieser Weise verläuft z. B. die Einwirkung auf P, S, Hg, H_2S, S_2Cl_2, PCl_3, NH_3. Rideal[905]) nimmt folgende Reaktion an:

$$3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 \text{ (Gas)} = 6NH_4Cl + CrO_3 \cdot Cr_2O_3;$$

s. auch S. 412. Über die Reaktion von CrO_2Cl_2 mit Harnstoff s. S. 216.

Mit Stickoxyd vereinigt sich Chromylchloriddampf zu einer weißen, sich braun färbenden Masse von der Zusammensetzung $Cr_5O_7Cl_5 \cdot 2NO_2$, die sehr hygroskopisch ist und sich in organischen Mitteln kaum löst; ihre Natur und Individualität steht noch nicht fest[991]). Siehe auch Chromylsubchlorid S. 409.

Über die Umsetzung mit PCl_3 und PBr_3 sowie anderen Phosphorhalogenverbindungen vgl. auch [1380, 1404a]).

Mit organischen Stoffen reagiert Chromylchlorid meist sehr heftig, oft unter Feuererscheinung, bisweilen explosionsartig. Wird das Chromylchlorid jedoch durch ein geeignetes indifferentes Lösungsmittel (CS_2, $CHCl_3$) verdünnt, so lassen sich die Reaktionen beliebig mäßigen, und das Chromylchlorid ist dann zu mancher chlorierenden und oxydierenden Wirkung befähigt. Eine gewisse Bedeutung kommt der Einwirkung des — verdünnten — Chromylchlorides auf die Benzolhomologen — der sogenannten Etardschen Reaktion — zu, bei der zunächst Additionsprodukte des Kohlenwasserstoffes mit Chromylchlorid entstehen, die dann durch Wasser in Aldehyde oder Ketone gespalten werden. So liefert z. B. Toluol mit Chromylchlorid die Verbindung $C_6H_5CH_3 \cdot 2CrO_2Cl_2$, die mit Wasser C_6H_5CHO gibt*).

Über die Einwirkung von Chromylchlorid auf Kautschuk vgl. [1202]).

Trichromylchlorid $Cr_3O_6Cl_2$ bildet sich nach der Gleichung $3\,CrO_2Cl_2 \rightarrow Cr_3O_6Cl_2 + 2\,Cl_2$, wenn man Chromylchlorid auf 180° bis 190° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt und dann das abgespaltene Chlor im CO_2-Strom bei 120° vertreibt (Thorpe[789])), oder wenn man CrO_2Cl_2 mit Jod destilliert, wobei JCl fortgeht (Mc Ivor[813])). Es entsteht auch bei der Destillation von chlorchromsauren Salzen mit rauchender H_2SO_4 neben CrO_2Cl_2 (Zettnow[795])). $Cr_3O_6Cl_2$ ist eine schwarze, amorphe, sehr zerfließliche Masse, die beim Erhitzen Sauerstoff und Chlor abgibt und mit Wasserstoff schon bei mäßiger Temperatur heftig reagiert. Auch im übrigen ist das Verhalten dem des Chromylchlorids sehr ähnlich.

Nach Zettnow[795]), der die Formel $Cr_6O_{13}Cl_4 + 2H_2O$ annimmt, sind nur $^2/_3$ des Chroms in sechswertiger Form vorhanden; er betrachtet die Verbindung als basisches Chromichlorochromat, während Thorpe[789]) sie als $Cr(OCrO_2Cl)_2$ — Chromo-Chlorochromat — auffaßt, was sehr unwahrscheinlich ist. Sichere Anhaltspunkte über Einheitlichkeit und Natur dieser Verbindung sind jedoch nicht vorhanden.

Chromylsubchlorid $(CrO_2)_5Cl_6$ entsteht nach Pascal[1143a]) bei der Einwirkung von trockenem Stickoxyd auf gekühltes Chromylchlorid unter Wärmeentwicklung nach der Gleichung:

$$5\,CrO_2Cl_2 + 4\,NO \rightarrow (CrO_2)_5Cl_6 + 4\,NOCl;$$

ähnlich wie NO wirkt auch CO, aber nur im Sonnenlicht. Chromylsubchlorid bildet braune, glänzende, magnetische Kristalle, die zerfließlich und in Wasser unter Zerfall löslich sind; ihre Dichte ist 2,51. Die Verbindung gibt bei 100° langsam Chlor ab und zersetzt sich bei 150° in CrO_2Cl_2, $(CrO_2)_3Cl_2$ und Chlor; ihre chemischen Reaktionen sind viel weniger energisch als die des Chromylchlorids. Aus der ätherischen Suspension von $(CrO_2)_5Cl_6$ wird durch Ammoniakgas ein braungelber amorpher Stoff gefällt, der nach entsprechender Reinigung die Zusammensetzung $(CrO_2)_5(ONH_4)_6$ besitzt.

Chlorchromsäure und ihre Salze.

Die Verbindung $Cl \cdot CrO_2 \cdot OH$, das Halbchlorid der Chromsäure, ein Analogon der Chlorsulfonsäure, ist im freien Zustande nicht bekannt; wohl aber kennt man eine Reihe ihrer Salze, die „Chlorochromate", die recht

*) Vgl. G. Rohde: „Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion", Samml. chem. u. chem.-technischer Vorträge, Bd. VI.

beständig sind. Man erhält sie nach verschiedenen Verfahren, die aber im Prinzip identisch sind, nämlich aus Lösungen, die neben Metall- und CrO_4''- oder Cr_2O_7''-Ionen noch Cl' und H'-Ionen enthalten. Für die Bereitung des Kaliumchlorochromats sind z. B. folgende Verfahren angegeben worden:

1. Man kocht Kaliumbichromatlösung mit überschüssiger Salzsäure und läßt durch Erkalten kristallisieren: $K_2Cr_2O_7 + 2HCl \rightarrow 2Cl \cdot CrO_2 \cdot OK + H_2O$ (Péligot[653]).

2. Man vermischt die Lösungen von 1 Mol KCl und 1 Mol CrO_3 mit Salzsäure (Péligot[653]), Werner[973]).

3. Man setzt Chromylchlorid zu einer gesättigten Kaliumchloridlösung (Péligot[653]) oder zu einer (essigsauren) Kaliumchromatlösung, $K_2CrO_4 + CrO_2Cl_2 \rightarrow 2ClCrO_2OK$ (Geuther[718]).

Ähnlich sind auch die anderen Salze zu erhalten mit Ausnahme des Barium-, Strontium- und Calciumsalzes, die bisher nur aus Eisessiglösung hergestellt werden konnten, wahrscheinlich wegen der geringen Löslichkeit der betreffenden Chromate.

Die Chlorochromate sind gut kristallisierende rotgelbe Stoffe, die zum Teil in reinem Zustande recht beständig sind. Enthalten sie Kristallwasser, so schmelzen sie in diesem schon bei niedrigen Temperaturen. Beim Erhitzen schmelzen sie zuerst und zersetzen sich dann, wobei neben wenig Chromylchlorid Chlor und Sauerstoff entsteht nach der Gleichung[857, 903]):

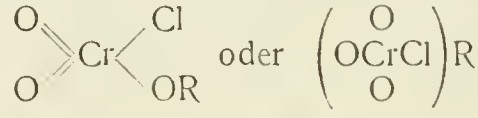
$$4CrO_3ClK \rightarrow K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2KCl + Cl_2 + O_2;$$

Chromylchlorid entsteht auch bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure[653]). Mit reinem Wasser zerfallen die Chlorochromate, aus salzsäure- oder essigsäurehaltigem Wasser sind sie aber umkristallisierbar, was ja auch ihrer Bildung entspricht; doch werden sie natürlich bei längerem Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung reduziert. Über die Einwirkung von Ammoniak s. S. 413.

Ihrer Zusammensetzung nach können die ganz allgemein nach Heintzes[796]) Vorschlag*) als Chlorochromate $Cl \cdot CrO_2 \cdot OR^I$ betrachteten Verbindungen auch als Doppelverbindungen der Chloride mit Chromtrioxyd oder der Chromate mit Chromylchlorid aufgefaßt werden:

$$Cl \cdot CrO_2 \cdot OR = RCl \cdot CrO_3 = {}^1/_2(R_2CrO_4 \cdot CrO_2Cl_2),$$

und in der Tat entsprechen ihre Bildungsweisen ganz denen der Doppelsalze. Keineswegs darf man etwa die Chlorchromsäure mit der Chloressigsäure in Parallele setzen, denn in Lösung sind die Chlorochromate in die Ionen R', Cl' und CrO_4'' oder Cr_2O_7'' zerfallen, wenigstens ist über die Existenz eines Ions CrO_3Cl' nichts bekannt; trotzdem ist die atomistische Formel



oder

vorzuziehen.

Lithiumchlorochromat $Cl \cdot CrO_2 \cdot OLi$ war beschrieben worden[961]); Wyrouboff[962]) konnte jedoch aus den Kristallmessungen zeigen, daß das Produkt $K_2Cr_2O_7$ (aus Verunreinigungen des Li-Salzes) war.

Natriumchlorochromat $Cl \cdot CrO_2 \cdot ONa \cdot 2H_2O$ wurde aus Natriumchromat und Chromylchlorid dargestellt[653, 857]). Es bildet harte, dunkelrot-

*) Heintze begründete seine Auffassung mit der vermeintlichen Überführung von Chlorochromaten in Amidochromate, s. S. 413.

gelbe Prismen, die leicht verwittern, schmilzt bei Handwärme, gibt bei 110° Wasser und Chlor ab; bei schnellem Erhitzen entweicht CrO_2Cl_2.

Kaliumchlorochromat $Cl \cdot CrO_2 \cdot OK$ entsteht außer in der angegebenen Weise auch durch Eintragen von $CrCl_3$ in schmelzendes $K_2Cr_2O_7$:

$$3\,K_2Cr_2O_7 + 2\,CrCl_3 \rightarrow 6\,KCrO_3Cl + Cr_2O_3\ ^{744}).$$

Es bildet gerade rechtwinkelige Säulen[653]) von der Dichte 2,497 bei 3,9° (Playfair und Joule[684])). Es ist löslich in Wasser, Eisessig, Aceton[998]). Das Salz ist langsam zersetzlich, wenn ihm Spuren Salzsäure anhaften. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ist es dauernd haltbar (Meyer und Best[998])). Die oben angegebenen chemischen Eigenschaften der Chlorochromate sind hauptsächlich an dieser Verbindung untersucht.

Ammoniumchlorochromat $Cl \cdot CrO_2 \cdot ONH_4$ ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich, aber viel löslicher[653, 961]).

Magnesiumchlorochromat $Mg(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ bildet rötlichgelbe, glasglänzende Kristalle, mäßig hygroskopisch; es schmilzt im Kristallwasser bei etwa 66°[653, 857]). Auch ein 5-Hydrat ist beschrieben worden[961]).

Calciumchlorochromat $Ca(CrO_3Cl)_2 \cdot 5H_2O$ wird wie das Bariumsalz in stark essigsaurer Lösung aus $CaCrO_4$ und CrO_2Cl_2 dargestellt. Die gelben, sehr hygroskopischen Kristalle schmelzen bei etwa 56° im Kristallwasser[857]).

Strontiumchlorochromat $Sr(CrO_3Cl)_2 \cdot 4H_2O$ entsteht analog, bildet karminrote, sehr hygroskopische Kristalle, schmilzt im Kristallwasser bei 72°[857]).

Bariumchlorochromat $Ba(CrO_3Cl)_2$ entsteht in unreiner Form bei Zusatz von CrO_2Cl_2 zu einer Suspension von $BaCrO_4$ in Eisessig und wird durch viel Eisessig sowie durch Wasser zersetzt. Löst man das Produkt in einer Lösung von CrO_3 in Eisessig und setzt eine konzentrierte wässerige Chromsäurelösung zu, so kristallisiert nach einigen Tagen essigsäurehaltiges Bariumchlorochromat $Ba(CrO_3Cl)_2 \cdot 4\,C_2H_4O_2 \cdot 2\,H_2O$ in großen (rhombischen?) Kristallen, die in trockener Luft CrO_2Cl_2 und Essigsäure abgeben und durch Wasser zersetzt werden. Aus der Mutterlauge werden durch konzentrierte HCl beim Erhitzen goldglänzende, hygroskopische, prismatische Nädelchen $BaCl(CrO_3Cl)$ erhalten. Mit verdünnter HCl entsteht ein entsprechendes Hydrat $BaCl(CrO_3Cl) \cdot H_2O$, das ziemlich beständig ist (Praetorius[857])).

Zinkchlorochromat $Zn(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ bildet rötlichgelbe Platten oder Prismen; es ist sehr hygroskopisch, schmilzt bei etwa 37,5° und verliert schon bei 100° Cl neben Wasser[857, 961]).

Kobaltchlorochromat $Co(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ und Nickelchlorochromat $Ni(CrO_3Cl)_2 \cdot 9H_2O$ sind dunkelorangegelbe Kristalle mit grünem (Ni) oder blauem (Co) Schimmer, sehr hygroskopisch. Das Nickelsalz schmilzt bei 46° bis 48°, das Kobaltsalz bei 40° im Kristallwasser[857]).

Bromide, Jodide und Cyanide der Chromsäure.

Die dem Chromylchlorid analogen Verbindungen CrO_2Br_2 und CrO_2J_2 sind trotz mancher Versuche (vgl. z. B. [866]) und [925])) nicht erhalten worden. Bei der Destillation von Kaliumbichromat mit Kaliumbromid oder -jodid und rauchender Schwefelsäure entstehen nur freies Brom und Jod; bei der Einwirkung von Acetylbromid oder Bromwasserstoff in CCl_4-Lösung auf CrO_3 oder CrO_2Cl_2 beobachtete Fry[1201]) jedoch eine

schnell vergängliche Permanganatfärbung, die er auf CrO_2Br_2 zurückführt. Das analoge Chromylcyanid soll nach Versuchen von Rawson[925]) in kleinsten Mengen beim Erhitzen von CrO_2Cl_2 und $Hg(CN)_2$ entstehen. Ein Chromylacetat $CrO_2(CH_3CO_2)_2$ will Fry[1201]) erhalten haben, doch erscheinen seine Angaben höchst zweifelhaft.

Auf der Nichtexistenz flüchtiger Chromverbindungen von Brom und Jod beruht der sichere Nachweis des Chlors neben diesen beiden Halogenen, der darin besteht, daß bei Destillation des zu untersuchenden Stoffes mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 bei Gegenwart von Chlor Chromylchlorid überdestilliert und im Destillat dann Chromsäure nachweisbar ist.

Auch Bromchromsäure und Jodchromsäure sind nicht bekannt, wohl aber sind ihre Salze existenzfähig, von denen allerdings bisher nur die Kaliumsalze beschrieben wurden.

Kaliumbromochromat $Br \cdot CrO_2 \cdot OK$. Versetzt man eine gesättigte siedende Lösung von $K_2Cr_2O_7$ mit viel rauchender Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich viel Brom aus, und beim Erkalten kristallisieren dunkelbraune Kristalle dieser Verbindung, die aus Bromwasserstoffsäure umkristallisiert werden können. Das bromochromsaure Kalium verliert sehr leicht Brom und wird von Wasser zersetzt (Heintze[796]).

Kaliumjodochromat $J \cdot CrO_2 \cdot OK$. Beim schwachen Erwärmen von fein gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhält man nach Erkalten der Lösung Kristalle, denen zunächst noch Jod anhaftet, von dem sie durch Liegen an der Luft zu befreien sind, wobei sie granatrot werden. Sie verlieren beim Erhitzen viel Jod und werden von Wasser leicht zersetzt. Bei längerem Kochen mit Jodwasserstoff tritt völlige Reduktion der Chromsäure ein (Guyot[797]).

Amido-, Imido- und Nitroderivate der Chromsäure.

Die Analogie der Chromsäure mit der Schwefelsäure und des Chromylchlorids mit dem Sulfurylchlorid legt den Gedanken nahe, daß die bei der Schwefelsäure so zahlreich vorhandenen Substitutionsprodukte mit Ammoniakresten (z. B. Sulfamid, Amido-, Hydroxylamin-, Imido- und Nitrilosulfonsäure) sich auch bei der Chromsäure wiederfinden würden. Nach den vorhandenen Kenntnissen erscheint diese Vermutung jedoch nur in sehr beschränktem Maße zuzutreffen, da trotz vieler Versuche gerade die wichtigsten Analoga der Schwefelverbindungen nicht aufgefunden werden konnten. Immerhin bieten auch die erfolglosen Versuche auf diesem Gebiet ein gewisses Interesse für die Entwicklung der Experimentaltechnik.

Die gegebenen Ausgangsstoffe für die Bereitung von Amidochromsäureverbindungen sind Chromylchlorid und chlorochromsaure Salze, bei denen rein formal im einfachsten Falle die Umsetzungen

$$CrO_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow CrO_2(NH_2)_2 + 2HCl$$
$$Cl \cdot CrO_2 \cdot OK + NH_3 \rightarrow NH_2 \cdot CrO_2 \cdot OK + HCl$$

möglich scheinen.

Gasförmiges Ammoniak wirkt auf unverdünntes Chromylchlorid auch bei Kühlung äußerst heftig ein, so daß völlige Zerstörung der Molekel nach

$3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 \rightarrow 6NH_4Cl + N_2 + CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ (braunes Chromoxyd)

stattfindet[905]). Auch in einer Lösung von Eisessig erleidet das Chromylchlorid durch NH_3 völlige Reduktion[796]).

Mehr Erfolg schienen die Versuche mit chlorchromsaurem Kalium zu versprechen, wobei zur Vermeidung der Zersetzung der Chlorochromate Wasser ausgeschlossen werden mußte.

Als Heintze[796]) Ammoniak auf Kaliumchlorochromat einwirken ließ, das in ganz wasserfreiem Äther suspendiert war, bildete sich nach seinen Angaben in der Hauptsache Kaliumamidochromat, das durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden konnte. Dies Ergebnis schien ganz sichergestellt, als von Löwenthal[961]) nach demselben Verfahren auch das entsprechende Ammonium- und Lithiumsalz dargestellt, analysiert und kristallographisch beschrieben wurden. Doch sehr bald mußte man die angenommene Existenz der Amidochromate wieder aufgeben, da Wyrouboff[962]) besonders durch Vergleich kristallographischer Angaben den sicheren Nachweis erbringen konnte, daß Löwenthal an Stelle von Amidochromaten nichts als Ammoniumbichromat und Kaliumbichromat in Händen gehabt hatte, und als auch Werner und Klein[971]) zu demselben Ergebnis gelangten, daß nach dem Heintzeschen Verfahren immer nur Gemische von Bichromaten und Salmiak entstehen. Es lag aber noch die Möglichkeit vor, daß die vielleicht zuerst — unter Wasserausschluß — gebildeten Amidochromate beim Umkristallisieren aus Wasser, was ja früher immer geschehen war, zerstört würden. Meyer und Best[998]) versuchten deswegen, die Amidochromate aus der Acetonlösung von Kaliumchlorochromat durch trockenes Ammoniak (ohne spätere Anwendung von Wasser) zu gewinnen. Sie erhielten auch rotbraune Produkte, die aber natürlich Salmiak enthielten, der zu jener Zeit ohne Anwendung von Wasser nicht zu entfernen war, so daß auch hier die Frage der Existenz von Ammoniaksubstitutionsprodukten der Chromsäure nicht gelöst werden konnte.

Dies war bis zu einem gewissen Grade erst möglich, als man statt mit gasförmigem, mit flüssigem Ammoniak arbeiten konnte, wodurch nicht nur fremde Lösungsmittel vermeidlich waren, sondern auch das notwendig bei der Reaktion gebildete NH_4Cl — als in flüssigem NH_3 gut löslich — leicht dem Reaktionsprodukt entzogen werden konnte, ohne daß Wasser zur Anwendung kam.

Die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Verbindungen des sechswertigen Chroms ist von Rosenheim und Jacobsohn[1050]) untersucht worden, welche auch unter diesen Bedingungen keine Andeutungen für die Existenz einer Amidochromsäure finden konnten. Dagegen gelang es ihnen, die Bildung von Abkömmlingen einer Imidochromsäure $HN=CrO\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ wahrscheinlich zu machen. Chromtrioxyd verwandelt sich mit flüssigem NH_3 schnell in eine braune voluminöse Masse, die nach Verdunstung von überschüssigem NH_3 die empirische Zusammensetzung $CrO_3 \cdot 3NH_3$ zeigt, was als $NH=CrO(ONH_4)_2$ — Ammoniumimidochromat — gedeutet werden kann. Das Salz verliert leicht Ammoniak und löst sich — gleichfalls unter NH_3-Entwicklung — in Wasser zu Ammoniumchromat. Ein analoges Kalium-Ammoniumimidochromat $HNCrO(OK)(ONH_4)$ entsteht aus Kaliumchlorochromat und flüssigem Ammoniak, wenn NH_4Cl durch dieses ausgewaschen wird:

$$Cl \cdot CrO_2 \cdot OK + 3NH_3 \rightarrow K(NH_4)CrO_3NH + NH_4Cl.$$

Es liefert mit Wasser gleichfalls Chromat. Der Beweis, daß hier wirklich Salze

der Imidochromsäure vorliegen, würde erbracht sein, wenn man zeigen könnte, daß ein Stickstoffatom eine andere Funktion hat als der Rest. Dieser Nachweis ist bisher nicht gelungen, denn bei Einwirkung einer PbJ_2-Lösung in flüssigem Ammoniak auf $CrO_3 \cdot 3NH_3$ entsteht nicht, wie zu erwarten, $HN \cdot CrO_3Pb$, sondern ein braungelbes schweres Pulver von der annähernden Zusammensetzung $(NH_3)_4(CrO_3)_2Pb$, was als Blei-Ammoniumimidochromat $Pb[OCrO(NH)ONH_4]_2$ gedeutet werden kann. Somit kann die Konstitution der angeführten Verbindungen noch nicht als bewiesen gelten.

Die Einwirkung von flüssigem NH_3 auf Chromylchlorid verläuft auch bei niedriger Temperatur (etwa -80^0, Äther + feste Kohlensäure) so stürmisch, daß sie zur Reduktion der Chromverbindung führt. Bei Behandlung einer Chromylchloridlösung in Chloroform in einer Eis-Kochsalzmischung mit gasförmigem NH_3 entsteht ein brauner Niederschlag, der nach Auswaschen mit flüssigem Ammoniak ein Produkt*) der empirischen Zusammensetzung $(NH)_3Cr_2O_4(NH_4)_2$ liefert, das als imidodiimidochromsaures Ammonium $NH[Cr(NH)O(ONH_4)]_2$ aufgefaßt werden kann, doch bedarf diese Vermutung noch des Beweises (Rosenheim und Jacobsohn[1050]).

Nach diesen Versuchen erscheint es jedoch nicht ausgeschlossen, daß mit Verfeinerung der Versuchstechnik weitere Analogien zwischen Schwefelstickstoffverbindungen und Chromsäurestickstoffverbindungen aufgefunden werden, ebenso wie es Rosenheim und Jacobsohn auch gelungen ist, analoge Stoffe bei Molybdänsäure zu isolieren.

Nitrochromsaures Kalium glaubte Darmstädter[794]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumbichromat erhalten zu haben, von dem jedoch Wyrouboff[863]) und Schmidt[952]) zeigen konnten, daß es nichts als Kaliumtetrachromat wäre. Es liegen demnach bisher keinerlei Andeutungen für die Existenz einer Nitrochromsäure vor.

Komplexverbindungen von Chromsäure mit Säuren.

Ebenso wie die Chromsäure zur Autokomplexbildung befähigt ist, vermag sie auch mit anderen Säuren zu Komplexen zusammenzutreten (wenngleich diese Fähigkeit viel weniger ausgesprochen ist als bei der Molybdän- und Wolframsäure). Hierauf deutet schon die Existenz der Fluor-, Chlor-, Brom- und Jod-Chromate und der Verbindungen der Chromsäure mit Jodaten, Phosphaten, Arsenaten, Vanadinaten. Daß derartige Komplexe auch in konzentrierter Lösung vorhanden sind, bewies R. Hofmann[1031]) durch Leitfähigkeitsmessungen.

Nach der Theorie sollte es für je zwei Elektrolyte bestimmte Paare von Lösungen geben — isohydrische Lösungen —, die sich in ihrer Leitfähigkeit gegenseitig nicht beeinflussen, so daß ihre Gemische die nach der Mischungsregel sich ergebende Leitfähigkeit besitzen. So ist 3,32 n HCl mit 4,49 n H_2SO_4 isohydrisch und diese ihrerseits mit 3,31 n H_2CrO_4. Da zwei Lösungen, die mit einer dritten isohydrisch sind, auch untereinander isohydrisch sein müßten, sollte dies auch für Chromsäure und Salzsäure von den angegebenen Konzentrationen gelten. Für ein Gemisch gleicher Teile dieser beiden Lösungen fand aber Hofmann das spezifische Leitvermögen bei 25^0 zu $\varkappa = 0{,}5011$, während sich aus der Leitfähigkeit der Chromsäure (0,4619) und der Salzsäure (0,7441) im Gemisch $\varkappa = 0{,}6030$ berechnen würde: das Zurück-

*) Es war nicht ganz chlorfrei zu erhalten.

bleiben des Leitvermögens um 16,9 Proz. hinter dem berechneten zeigt, daß bei der Mischung der beiden konzentrierten Säuren eine Veränderung, jedenfalls eine Komplexbildung (zu Chlorchromsäure) vor sich gegangen ist.

Das Gleiche wurde beim Vermischen derselben Chromsäure mit 2,72 n HJO_3 ($\varkappa = 0{,}2762$), die ebenfalls mit der angegebenen Schwefelsäure isohydrisch ist, beobachtet: das Leitvermögen der gleichteiligen Mischung war statt des berechneten Wertes 0,3691 nur 0,3098, das ist 16,1 Proz. kleiner, so daß auch hier Komplexbildung zwischen Chromsäure und Jodsäure anzunehmen ist.

Im übrigen werden die Komplexverbindungen von Chromtrioxyd und Chromaten mit Schwefelsäure, Jodsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadinsäure und deren Salzen in dem Abschnitt „Heteropolysäuren" besprochen werden.

Überchromsäure und Perchromate.

Geschichtliches. Die Tatsache, daß das Chrom noch sauerstoffreichere Verbindungen als CrO_3 bilden kann, wurde 1847 von Barreswil[682]) festgestellt, der bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf saure Chromatlösungen eine tiefe Blaufärbung beobachtete, die bald unter Bildung von $Cr^{\cdots}$ und Sauerstoff verging, sich aber durch Äther*) ausschütteln ließ und dann ziemlich beständig war. Aus der bei dieser Reaktion freiwerdenden Sauerstoffmenge schloß Barreswil auf die Existenz eines blauen „Überchromsäureanhydrids Cr_2O_7", von dem er auch durch Zusatz von Alkaloiden zur Ätherlösung einige violette Salze isolieren, wenn auch nicht analysieren konnte. Später beobachteten dann Schönbein[737]) und Aschoff[738]), daß alkalische und neutrale Chromatlösungen durch Wasserstoffperoxyd braunviolett gefärbt werden, ihre Färbung aber nicht an Äther abgeben. Dies deutete Aschoff[738]) so, daß die Violettfärbung den — in Äther unlöslichen — Salzen der Überchromsäure zukomme, während die freie — indigoblaue — Säure auch mit dieser Farbe in den Äther geht. Barreswils Reaktion erwies sich bald als ein empfindlicher Nachweis sowohl für Chromate wie für Wasserstoffperoxyd, der sich schnell und dauernd in die qualitative Analyse eingebürgert hat. Die Aufklärung der Natur dieser Reaktion bereitete jedoch ganz erhebliche Schwierigkeiten, die auch heute noch nicht überwunden sind.

Auf zwei Wegen suchte man die Zusammensetzung des blauen Produkts aus Chromaten und Wasserstoffperoxyd zu ermitteln: 1. Durch Isolierung der Verbindung selbst oder ihrer Salze, 2. durch Bestimmung ihres Oxydationsvermögens oder des bei ihrer Zersetzung frei werdenden Sauerstoffs (indirekte Methode).

Der erste Weg hat lange Zeit nicht zum Ziele geführt. Moissan[880]) verdunstete aus der konzentrierten blauen Ätherlösung der Überchromsäure bei -20^0 den Äther, wobei ein blaues Öl verblieb, das sich sehr leicht zersetzte, aber keineswegs reine Überchromsäure war; Moissan hielt die darin enthaltene Verbindung für $CrO_3 \cdot H_2O_2$. Péchard[913]) erhielt durch Zusatz von gekühltem Barytwasser zu einem CrO_3—H_2O_2-Gemisch eine braungefärbte Bariumverbindung ($BaCrO_5 + {}^1/_{10} BaO_2$), die aber wahrscheinlich nicht ein-

*) Grosvenor[973b]) gibt noch zahlreiche andere organische Lösungsmittel für die blaue Verbindung an.

heitlich war. Häussermann[958]) bekam beim Eintragen von Na_2O_2 in Chromihydroxydpaste einen gelbbraunen Kristallbrei, der im Exsikkator viel Wasser verlor und die Zusammensetzung $Na_6Cr_2O_{15} \cdot 30H_2O$ haben sollte.

Alle diese Versuche hatten die Natur der Perchromate nicht aufgeklärt. Erst durch die geschickte Benutzung nicht dissoziierender Lösungsmittel konnte Wiede[979, 988, 989, 994]) den entscheidenden Schritt zur Isolierung gut charakterisierter, fester, analysenfähiger Perchromate tun. Später hat dann die Einführung des konzentrierten (30proz.) Wasserstoffperoxyds die experimentelle Behandlung der Perchromate sehr erleichtert und Riesenfeld und seine Mitarbeiter zu weiteren Erfolgen geführt[1090]).

Der oben erwähnte indirekte Weg hat zunächst manche Widersprüche zutage gefördert, deren Lösung erst Riesenfeld[1062, 1090, 1120]) gelang, als durch Isolierung der festen Perchromate gut definierte Versuchsbedingungen geschaffen werden konnten (s. unten).

Nachdem die Beobachtung gemacht war, daß die aus H_2O_2 und CrO_3 gebildete Überchromsäure in saurer Lösung unter O-Entwicklung Chromisalze liefert, lag es nahe, ihre Zusammensetzung entweder durch Messung des bei der Zersetzung frei werdenden Sauerstoffs oder durch ihren Oxydationswert (z. B. gegen Ferrosulfat) zu bestimmen. Aus CrO_3 (oder Chromation) und H_2O_2 entsteht „Überchromsäureanhydrid“:

$$2\,CrO_3 + 2x\,H_2O_2 \rightarrow 2\,CrO_{3+x} + 2x\,H_2O.$$

Der Zerfall erfolgt nach

$$2\,CrO_{3+x} \rightarrow Cr_2O_3 + (2x+3)O.$$

Die Feststellung der Formel der Überchromsäure nach diesem Schema setzt aber voraus, daß nur eine Verbindung auftritt und diese nicht mit etwa überschüssig vorhandenem H_2O_2 reagiert, wie dies z. B. $KMnO_4$ tut. Die erste Voraussetzung wurde früher stets als erfüllt betrachtet, die letzte dagegen nicht. Darin lag, wie wir jetzt wissen, der Fehler der älteren Versuche.

Barreswil[682]) fand, daß auf 1 Cr 4 O frei werden und schloß daraus — unter Annahme einer Zersetzung von H_2O_2 durch Überchromsäure — auf Bildung von Cr_2O_7. Zu dem gleichen Ergebnis kam Aschoff[738]), der den Oxydationswert einer blauen ätherischen Überchromsäurelösung (gegen $FeSO_4$) mit dem Oxydationswerte des darin enthaltenen Chromats verglich und Bildung und Zerfall folgendermaßen formulierte:

$$2\,CrO_3 + H_2O_2 \rightarrow Cr_2O_7 + H_2O$$

$$Cr_2O_7 + 4\,H_2O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 4\,O_2 + 4\,H_2O.$$

Moissan[880]) dagegen schloß aus der O-Menge, die er aus der blauen Ätherlösung durch KOH erhielt, auf eine Verbindung $CrO_3 \cdot H_2O_2$. Nachdem Carnot[921]) 1888 gefunden hatte, daß CrO_3 durch H_2O_2 quantitativ zu Cr_2O_3 reduziert wird und daß man diese Reaktion sowohl zur titrimetrischen Bestimmung von CrO_3 als von H_2O_2 benutzen kann, machte Berthelot[924]) bei Wiederholung dieser Versuche die sehr wichtige Beobachtung, daß die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem man zu einem Überschuß von CrO_3 das H_2O_2 hinzufügt oder umgekehrt arbeitet. Im ersten Falle ist die Zersetzung

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,O_2 + 3\,H_2O$$

zu formulieren; im anderen Falle nahm Berthelot dieselben Reaktionen wie Aschoff an. Abgesehen davon, daß bei diesem Titrationsverfahren zum Ende der Reaktion — das überdies schwer zu erkennen war — der Überschuß des einen Stoffes, der für eindeutigen Verlauf der Reaktion nach Ber-

thelot selbst notwendig ist — nicht vorhanden war, ist auch die Voraussetzung, daß die Überchromsäure auf H_2O_2 einwirkt, nicht zutreffend und somit die abgeleitete Formel Cr_2O_7 falsch.

Berthelots Erkenntnis, daß nur dann eine eindeutige Reaktion vor sich geht, wenn entweder H_2O_2 oder CrO_3 im Überschuß vorhanden ist, sonst aber mehrere Reaktionen in unkontrollierbarer Weise nebeneinander verlaufen, wurde längere Zeit nicht recht beachtet, wodurch die Befunde von Baumann[944]), Marchlewski[945]) und Bach[1013]) entwertet sind. Erst Riesenfeld[1090]), dessen Darstellung der Entwicklung unserer Kenntnisse von den Perchromaten hier zum Teil in Kürze gefolgt wurde, hat den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen H_2O_2 und CrO_3 endgültig aufgeklärt.

Die Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Perchromate lagen einerseits in ihrer Zersetzlichkeit, andererseits darin, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chromate unter ähnlichen Bedingungen mehrere Verbindungstypen gebildet werden, die nicht leicht zu unterscheiden sind.

Alle Perchromate enthalten ohne Zweifel relativ mehr Sauerstoff als die Chromate, sind also deren Oxydationsprodukte, und es erhebt sich deswegen die Frage, ob sie nicht auch durch andere Oxydationsmittel als H_2O_2 zu gewinnen sind. Nun konnte zwar Moissan[880]) bei Elektrolyse von Chromsäurelösung keine Oxydation auffinden, aber Riesenfeld[1090]) gelang der Nachweis, daß bei Elektrolyse einer stark schwefelsauren Chromsäurelösung bei $-6o^0$ eine Oxydation des CrO_3 an der Anode stattfindet. Die Elektrolyse verläuft derart, daß zuerst der Oxydationswert der Anodenlösung (durch Thiosulfat und die entwickelte Sauerstoffmenge gemessen) steigt, dann eine Zeitlang konstant bleibt und schließlich unter den ursprünglichen Wert sinkt. Es bildet sich also ein Oxydationsprodukt, das sich um so schneller zersetzt, je größer seine Konzentration wird, und zwar unter Bildung von $Cr^{\cdots}$ und Sauerstoffentwicklung (Abnahme des ursprünglichen Sauerstoffwertes). Aus der verbrauchten Sauerstoffmenge läßt sich der Schluß ziehen, daß die Zusammensetzung des Oxydationsprodukts Cr_2O_9 ist. Ob der durch elektrische Oxydation erzeugte Stoff mit den gewöhnlichen Perchromaten identisch ist, läßt sich nicht entscheiden; da diese bisher aber durch andere Oxydationsmittel nicht erhalten worden sind, so ist der Schluß gerechtfertigt, daß das Wasserstoffperoxyd bei ihrer Bildung nicht nur als Oxydationsmittel wirkt, sondern eine spezifische Rolle spielt.

Die Reaktion zwischen Chromaten und Wasserstoffperoxyd. Der Verlauf der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chromate ist nach den Versuchsergebnissen von Riesenfeld[1090, 1120]) einerseits von der Temperatur und von dem OH'- oder H'-Gehalt der Lösungen oder dem Verhältnis $CrO_4'' : Cr_2O_7''$ in hohem Maße abhängig, sodann aber auch (in saurer Lösung) von den relativen Mengen CrO_3 und H_2O_2.

Bei niedriger Temperatur (unter 0^0) wirkt H_2O_2 auf stark alkalische Chromatlösungen gar nicht oder nur außerordentlich langsam ein. Nimmt die OH'-Konzentration ab, so tritt, z. B. in Monochromatlösungen, eine rotbraune Färbung auf, die der Bildung der „roten Perchromate“ R_3CrO_8 nach der Gleichung

$$2\,CrO_4'' + 7\,H_2O_2 + 2\,OH' \rightarrow 2\,CrO_8''' + 8\,H_2O$$

entspricht.

Geht die OH′-Konzentration noch weiter zurück (z. B. bis zu reiner Bichromatlösung*)), so tritt mit H_2O_2 eine (durch Äther nicht ausschüttelbare) Violettfärbung ein, indem nach der Gleichung

$$Cr_2O_7'' + 5H_2O_2 \rightarrow 2H_2CrO_7' + 3H_2O$$
$$(H_2CrO_7' \rightarrow CrO_5' + H_2O_2)$$

die „blauen Perchromate“ RH_2CrO_7 oder $RCrO_5$ gebildet werden; deren Bildung und Zerfall erfolgt viel schneller als bei den roten Perchromaten.

In Gegenwart größerer Mengen von H′-Ionen wird die Chromatlösung durch Wasserstoffperoxyd intensiv blau gefärbt, indem sich freie Überchromsäuren ($HCrO_5$, H_3CrO_7 und H_3CrO_8) bilden, die mit blauer Farbe in Äther gehen. Daß tatsächlich verschiedene freie Überchromsäuren existieren, wird unten bewiesen. Es hängt von dem Verhältnis $CrO_3 : H_2O_2$ ab, welche der Überchromsäuren entstehen (s. S. 419).

Durch Zusatz von Alkali kann die Reihenfolge dieser Reaktionen — immer natürlich niedrige Temperaturen vorausgesetzt — umgekehrt werden.

Die Zusammensetzung der gelösten Perchromate wird durch die Analyse der aus den Lösungen isolierten festen Stoffe bewiesen.

Außer den erwähnten Perchromaten tritt in Gegenwart von Ammoniak noch vielfach eine Verbindung $CrO_4 \cdot 3NH_3$, ein Derivat von Chromtetroxyd auf, das sich auch bei Einwirkung von Ammoniak auf alle anderen Perchromate bildet und vielleicht als deren Reduktionsprodukt zu betrachten ist.

Alle Perchromate sind nur vorübergehend haltbar; sie zerfallen sowohl in festem Zustande wie in Lösung, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Hierbei tritt wieder ein charakteristischer Unterschied zwischen alkalischen und sauren Lösungen auf; während sich in jenen bei Zerfall der Perchromate unter Sauerstoffentwicklung Chromat oder Bichromat zurückbildet:

$$2CrO_8''' + H_2O \rightarrow 2CrO_4'' + 2OH' + 7O$$
$$2H_2CrO_7' \rightarrow Cr_2O_7'' + 2H_2O + 5O,$$

tritt in saurer Lösung Zerfall der Überchromsäure in Sauerstoff und Chromisalz ein, z. B.

$$H_3CrO_8 + 3H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots} + 5O + 3H_2O \text{ oder}$$
$$H_3CrO_7 + 3H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots} + 4O + 3H_2O \text{ oder}$$
$$HCrO_5 + 3H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots} + 3O + 2H_2O.$$

Natürlich gibt es auch ein Gebiet, wo der Zerfall nach beiden möglichen Richtungen erfolgt; auch in sauren Lösungen entsteht immer etwas Chromat.

Aus den geschilderten Bildungs- und Zerfallsreaktionen der Perchromate ergibt sich nun das Verhalten von Chromsäure und Chromatlösungen gegen Wasserstoffperoxyd bei mittlerer und höherer Temperatur. Ist die Lösung schwach alkalisch oder neutral, so tritt zunächst Rotbraun- oder Violettfärbung ein und sodann Sauerstoffentwicklung unter Rückbildung von Chromat oder Bichromat: das Wasserstoffperoxyd wird vom Chromat „katalytisch“ zersetzt; eine bestimmte Chromatmenge vermag demnach theoretisch eine beliebig große H_2O_2-Menge zu zerlegen (Berthelot[924])). Daneben findet auch in geringem Maße Reduktion zu $Cr^{\cdots}$ statt, so daß die Menge des zersetzbaren H_2O_2 nicht unbegrenzt ist. Durch OH′ wird die Katalyse verzögert. Die Kinetik dieser Katalyse wird eingehend weiter unten (S. 420) besprochen.

*) Nach Spitalsky[1101]) tritt auch noch mit reinen Bichromatlösungen Braunrotfärbung ein.

In einem sehr verdünnten Gemisch von Chromsäure (ohne Zusatz fremder Säuren) mit Wasserstoffperoxyd ist dessen katalytische Zersetzung noch überwiegend; es werden nach Spitalsky[1126b]) — in gewissen Grenzen unabhängig von der H_2O_2-Konzentration und fast unabhängig von der CrO_3-Konzentration — bei 25° etwa 28 Proz. der vorhandenen Chromsäure zu Chromiion reduziert. Diese Reduktion ist aber nach Riesenfeld[1120]) niemals eine unmittelbare, sondern es bilden sich zunächst Überchromsäuren, die dann ihrerseits mehr oder weniger schnell unter Bildung von Cr··· zerfallen.

Beim Vermischen von Wasserstoffsuperoxyd mit sauren Chromatlösungen tritt — bei höherer Temperatur — je nach der H·-Konzentration Violett- oder Blaufärbung ein, die bald unter Bildung von Chromisalz und Sauerstoffentwicklung wieder verschwindet; in saurer Lösung wirkt also Wasserstoffperoxyd — indirekt — als Reduktionsmittel.

Bildung und Zerfall der Perchromate verlaufen natürlich immer nebeneinander her und es hängt lediglich von der mit der Temperatur steigenden Zerfallsgeschwindigkeit ab, ob die Perchromate isolierbar oder sichtbar werden oder ob man in alkalischer Lösung lediglich eine katalytische Zersetzung des Peroxyds, in saurer Lösung eine Reduktion der Chromate zu Cr··· beobachtet.

Für den qualitativen Nachweis von CrO_3 durch H_2O_2 oder umgekehrt nach Barreswil ist also eine deutlich saure Lösung notwendig, möglichst niedrige Temperatur erwünscht. Nach Storer[732]) kann man mit H_2O_2 noch 1 Teil $K_2Cr_2O_7$ in 30000 bis 40000 Teilen Wasser nachweisen. Die Reaktion wird jedoch stark beeinträchtigt durch Vanadinsäure, weniger durch Molybdän- und Wolframsäure.

Ob die aus dem Verhalten und der Zusammensetzung der festen Chromate gezogenen Schlüsse über den Mechanismus der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chromate richtig sind, kann der quantitative Verlauf der Zersetzungsreaktion lehren. Freilich gilt dies nur für die sauren Lösungen, da ja in den alkalischen Lösungen das Chromat lediglich die Rolle eines Katalysators spielt. Mit Rücksicht auf Berthelots Befund, daß die wechselseitige Reaktion von CrO_3 und H_2O_2 in saurer Lösung, je nach dem Überschuß des einen oder des anderen Stoffes, verschieden verläuft, hat Riesenfeld[1090, 112]) die Sauerstoffmengen bestimmt, die entwickelt werden, wenn erstens eine bestimmte Menge CrO_3 mit überschüssigem H_2O_2 und zweitens eine bestimmte Menge H_2O_2 mit überschüssiger CrO_3 behandelt wird. Es fand sich, daß im ersten Falle auf 1 Atom Cr 5 O, im zweiten Falle aber nur 3 O entwickelt werden, wobei die Menge des Überschusses in sehr weiten Grenzen ohne Einfluß ist und ebenso die vorhandene Säuremenge. Demnach sind die Reaktionen folgendermaßen zu formulieren:

$$Cr_2O_7'' + 7H_2O_2 \rightarrow 2CrO_8''' + 4H\cdot + 5H_2O$$
$$2CrO_8''' + 12H\cdot \rightarrow 2Cr\cdots + 6H_2O + 5O_2$$

und

$$Cr_2O_7'' + 3H_2O_2 \rightarrow 2CrO_5' + 3H_2O$$
$$2CrO_5' + 8H\cdot \rightarrow 2Cr\cdots + 4H_2O + 3O_2.$$

Aus der entwickelten Sauerstoffmenge ergibt sich also die Bildung derselben Ionengattungen, die auch nach der Analyse der festen Chromate anzunehmen sind.

Bei der obigen Formulierung der Zersetzungsreaktion ist die Voraussetzung gemacht, daß Perchromate in Gegenwart von H_2O_2 auf dieses

nicht einwirken, sondern sich ebenso zersetzen wie in dessen Abwesenheit*). Diese Annahme konnte Riesenfeld[1090]) für die roten Perchromate und $CrO_4 \cdot 3NH_3$ beweisen, welche stets dieselbe O-Menge liefern, einerlei ob Wasserstoffperoxyd zugegen ist oder nicht.

Die **Kinetik der katalytischen Wasserstoffperoxydzersetzung** durch Chromsäure und Chromate ist eingehend von Spitalsky[1101, 1126b, 1177, 1178]) untersucht worden; es ergab sich in Übereinstimmung mit den früheren Erörterungen, daß sie in hohem Maße von der vorhandenen H·- und OH'-Konzentration abhängig ist.

Wenn reine Kaliumchromatlösungen auf verdünntes Wasserstoffperoxyd einwirken, so zerfällt dieses rein katalytisch nach einer Reaktion erster Ordnung**), deren Konstante (nach Riesenfelds Rechnungen an Spitalskys Zahlen[1257])) in gewissen Grenzen ungefähr proportional der K_2CrO_4-Konzentration c_1 ist ($k_1 = 460 c_1$):

$c_1 =$	0,1764	0,3132	2,205	$3{,}13 \times 10^{-2}$ Mole K_2CrO_4/l
k_1 (gef.) =	0	6,7	14,4	15,9
k_1 (ber.) =	0,8	1,4	10,1	14,4

$c_1 =$	5,105	6,74	$10{,}20 \times 10^{-2}$ Mole K_2CrO_4/l
k_1 (gef.) =	23,5	29,4	46,0
k_1 (ber.) =	23,5	31,0	46,8

Bei reinen Kaliumbichromatlösungen verläuft der Zerfall des Wasserstoffperoxydes gleichfalls nach einer Reaktion erster Ordnung, aber viel schneller als beim normalen Chromat, und wiederum ist die Reaktionskonstante in gewissen Grenzen der Konzentration des Katalysators $K_2Cr_2O_7$ (c_2) proportional ($k_2 = 137000\, c_2$):

$c_2 =$	0,3	0,6	1,2	2,4	4,8	$7{,}83 \times 10^{-4}$ Mole $K_2Cr_2O_7$/l
k_2 (gef.) =	4,5	8,6	17,2	33,7	65,3	100
k_2 (ber.) =	4,1	8,2	16,4	32,0	65,8	108

$c_2 =$	9,6	19,2	38,4	45,4	$90{,}8 \times 10^{-4}$ Mole $K_2Cr_2O_7$/l
k_2 (gef.) =	123	231	394	480	829

(Hier besteht keine Proportionalität mehr.)

Bei der Deutung der an Gemischen von Kaliumchromat und -bichromat gemessenen Zersetzungsgeschwindigkeiten müßte die Konzentration der einzelnen Chromsäureionen berücksichtigt werden, vgl. [1257]).

Als sehr verwickelt erwies sich die Einwirkung reiner oder schwach saurer Chromsäurelösungen auf Wasserstoffperoxyd (Spitalsky[1126b, 1177])). Da in Gegenwart von H·-Ionen auch Cr··· beständig ist, so wird unter diesen Verhältnissen immer ein Teil von Cr_2O_7'' zu Cr··· reduziert, wobei als Zwischenprodukte Überchromsäuren auftreten: $Cr_2O_7'' + 8H^{\cdot} \rightarrow 2Cr^{\cdots} + 4H_2O + 3O$. Der Grad dieser Reduktion ist hauptsächlich von der H·-Ionenkonzentration abhängig, dagegen in gewissen Grenzen gänzlich unabhängig von der H_2O_2- und auch von der Chromsäurekonzentration. In Gemischen von Chromsäure mit $K_2Cr_2O_7$ oder mit HNO_3, deren H·-Konzentration besonders ermittelt war, wurden bei 25° folgende Reduktionsgrade (Proz. Cr des vorhandenen Gesamtchroms) gefunden (Gesamt-Chrom = 0,00546 Mol/l):

*) Berthelots entgegengesetzte Ansicht stützt sich auf den bekannten Zerfall der Permanganate in Gegenwart von H_2O_2.

**) Gemessen wurde der entwickelte Sauerstoff; dies Verfahren hat dieselben Ergebnisse wie die direkte Titration[1178]).

$[H^{\cdot}] =$	0*)	0,182	0,354	0,547**)	0,783	0,818	$1{,}089 \times 10^{-2}$ Mol/l
$Cr^{\cdots} =$	2,0	8,7	18,0	28,5	36,2	43,6	57,5 Proz.

Diese Werte sind in gewissem Sinne „Gleichgewichtswerte", wenigstens für reine Chromsäurelösungen, denn sie stellen auch den Endzustand dar, wenn ursprünglich zur Zersetzung von H_2O_2 ein an $Cr^{\cdots}$ reicheres Gemisch benutzt wurde, d. h. es findet unter diesen Umständen Oxydation von $Cr^{\cdots}$ statt.

Die unter Zwischenbildung von Perchromsäuren verlaufende Reduktion von Cr_2O_7'' durch H_2O_2 ist natürlich eine nicht katalytische Reaktion; erst das dabei entstehende Gleichgewichtslösungsgemisch von $Cr^{\cdots}$ und Cr_2O_7'' bildet nach Spitalskys Auffassung den eigentlichen „idealen" Katalysator des Wasserstoffperoxydes, der ohne Veränderung beliebige Mengen dieses Stoffes zersetzen kann.

Dieser katalytische Zerfall von Wasserstoffperoxyd in verdünnten, schwach sauren Lösungen verläuft selbst aber nun auch nach sehr verwickeltem Gesetz. Solange ein großer Überschuß von H_2O_2 vorhanden ist, erweist sich die Geschwindigkeit der Zersetzung als nur sehr wenig abhängig von der H_2O_2-Konzentration, indem sie ganz langsam abnimmt. Wenn dann aber das Verhältnis $H_2O_2 : CrO_3$ bis auf 10 : 1 gesunken ist, steigt die Geschwindigkeit schnell auf das Zwei- bis Dreifache und sinkt dann von dem scharfen Maximum geschwind auf 0, worauf alles H_2O_2 zersetzt ist. Diese eigenartige Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich bei allen untersuchten CrO_3- und H_2O_2-Konzentrationen; sie ist in quantitativer Beziehung von diesen in ganz gesetzmäßiger Weise abhängig.

Nach Riesenfeld[1120]) ist der beschriebene verwickelte Verlauf der Katalyse durch freie Chromsäure dadurch bedingt, daß die zuerst gebildete freie Säure H_3CrO_8 bei ihrem Zerfall (zu $Cr^{\cdots}$) $H^{\cdot}$ verbraucht (s. oben), so daß allmählich derjenige (geringere) Aciditätsgrad erreicht wird, der zur Bildung von H_3CrO_7 führt, die viel schneller zerfällt als jene; hiermit scheint im Einklang Spitalskys Angabe, daß stets ein bestimmter Bruchteil des Katalysators zu $Cr^{\cdots}$ reduziert wird, sowie der allgemeine Verlauf der Geschwindigkeitslinien; aber Spitalsky[1177]) konnte später nachweisen, daß der Verlauf der rein katalytischen Reaktion ganz gleich ist bei Anwendung reiner Chromsäure und bei Lösungsgemischen von $Cr^{\cdots}$ und Cr_2O_7'', in denen überhaupt eine Reduktion nicht mehr stattfindet. Spitalskys Werte sind später von Orlow[1256]) neu berechnet und in anderer Weise gedeutet worden.

Trotz all dieser umfangreichen Messungen sind wir noch weit entfernt von einer Aufklärung der Hydroperoxydkatalyse durch Chromsäure.

Konstitution der Perchromate. Nachdem die Zusammensetzung einer Reihe von Perchromaten einwandsfrei festgestellt zu sein scheint, lassen sich über ihre atomistische Struktur einige begründete, wenn auch noch nicht ganz sichere Aussagen machen. Der Kernpunkt der Frage ist, ob in den Perchromaten das Chrom in sechswertiger oder in höherer Valenzform vorliegt, da offenbar eine niedrigere Oxydationsstufe nicht in Betracht kommt.

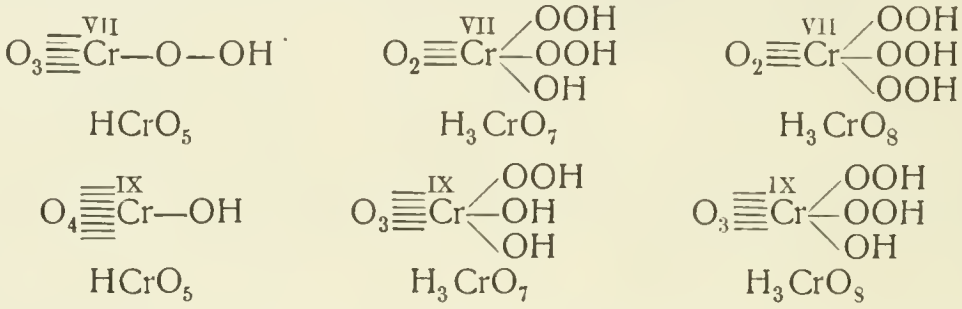
Die Tatsache, daß die Perchromate bisher durch kein anderes chemisches Oxydationsmittel als Hydroperoxyd erzeugt werden konnten, würde für die Sechswertigkeit des Chroms in allen diesen Stoffen sprechen. Hält man nun an

*) Reines $K_2Cr_2O_7$.
**) Fast reine Chromsäure.

der wohlbegründeten Annahme fest, daß in den Perchromaten Sauerstoff nur als O= oder —O—O— vorhanden ist, so läßt sich zunächst zwanglos das „Chromtetroxyd" als Derivat des sechswertigen Chroms, nämlich als $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!Cr{=}(O_2)$ betrachten. Dagegen ist bei den Perchromsäuren $HCrO_5$, H_3CrO_7 und H_3CrO_8 die Aufstellung einer Strukturformel mit sechswertigem Chrom, O= und —O—O— nicht möglich*), wenn man Zusammensetzung und Molekelgröße als feststehend betrachtet, wozu Riesenfelds Versuche berechtigen und zwingen.

Da nun überdies beim Chrom die Analoga der Wasserstoffperoxydverbindungen der Schwefelsäure — $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5 — nicht bekannt sind**), so liegt die Annahme nahe, daß hier das Hydroperoxyd eine doppelte Rolle spielt, indem es einerseits oxydierend wirkt und andererseits dem Oxydationsprodukt die Gruppe —O—O— liefert.

Unter dieser Annahme lassen sich die bisher bekannten Perchromate auch strukturchemisch formulieren, wie die folgenden Schemata zeigen, bei denen einmal siebenwertiges, einmal neunwertiges Chrom angenommen ist:



Die Entscheidung zwischen diesen Formeln liegt in der Bestimmung der Anzahl der —O—O—-Gruppen.

Von der zulässigen Voraussetzung ausgehend, daß jede in den Perchromaten vorhandene —O—O—-Gruppe unter geeigneten Bedingungen beim Zerfall dieser Stoffe als Hydroperoxyd auftreten kann, hat Riesenfeld[1123]) diese Entscheidung zu treffen versucht, und zwar auf Grund folgender Überlegungen: Da beim Zerfall der Perchromate in saurer oder alkalischer Lösung Hydroperoxyd aus leicht begreiflichen Gründen (s. den vorstehenden Abschnitt) nicht zurückbleibt, so kann es höchstens als Zwischenprodukt nachweisbar sein durch ein spezifisches Reagens auf Hydroperoxyd. In der Tat ergab sich, daß bei Zersetzung von Perchromaten in Gegenwart von Kaliumpermanganat ein Teil von diesem reduziert wird, was nur auf intermediär gebildetes Hydroperoxyd zurückgeführt werden kann. Für den Verbindungstypus $RCrO_5$ wurde aus der reduzierten Permanganatmenge die Abspaltung von einer O_2=-Gruppe gefunden, für den Typus R_3CrO_8 dagegen 3 O_2=-Gruppen. Demnach ist das Chrom in den Perchromaten siebenwertig, und es gelten die oben mit Cr^{VII} aufgestellten Konstitutionsformeln.

Die einzelnen Perchromate.

Die als Perchromate bezeichneten Verbindungen sind nach den obigen Ausführungen folgendermaßen einzuteilen:

*) Das Gleiche gälte für achtwertiges Cr.

**) Dahin deutende Ergebnisse von Hofmann und Hiendlmaier[1050, 1051]) erwiesen sich später als irrig.

1. Derivate des Chromtetroxydes
2. Echte Perchromate*)
   a) Typus $R^{I}CrO_5$
   b) „ $R^{I}H_2CrO_7$
   c) „ $R^{I}_3CrO_8$.

Das Chromtetroxyd ist zur Säurebildung nicht befähigt, es liefert demnach auch keine Salze.

Von den Säuren der drei übrigen Reihen ist die Existenz von $HCrO_5$ und H_3CrO_8 in Lösung, die der letzten Verbindung auch in fester Form nachgewiesen; welche von ihnen jeweils auftritt, hängt vom Mengenverhältnis $CrO_3 : H_2O_2$ ab. Nach Riesenfeld[1090]) sind die drei Perchromsäuren als schwache Säuren zu betrachten, und zwar nimmt ihre Stärke in der Reihe $HCrO_5$ — H_3CrO_7 — H_3CrO_8 zu; die letzte ist noch schwächer als Essigsäure. Ob den Säuren und ihren Salzen die einfache — monomolekulare — Formel zukommt, ist nicht sicher; wahrscheinlich gemacht wurde es durch Riesenfeld für die roten Perchromate, von denen das Kaliumsalz sich im Sinne einer monomolekularen Reaktion zersetzt.

Die nahen Beziehungen der Perchromate zueinander zeigen sich an folgendem Verhalten: Aus einer Paste von rotem Ammoniumperchromat entsteht durch Säuren unter Sauerstoffentwicklung blaues Ammoniumperchromat. Eine wässerige Paste von rotem oder blauem Ammoniumperchromat gibt mit überschüssigem Pyridin das blaue Pyridiniumperchromat. Aus allen Perchromaten entsteht beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak $CrO_4 \cdot 3NH_3$ (vgl. die Formeln S. 422, Riesenfeld[1090])).

Die Derivate des „Chromtetroxydes".

Bei den ersten Versuchen zur Isolierung der Perchromate beobachtete Wiede[979]), daß eine gekühlte ätherische Überchromsäurelösung durch gekühlte konzentrierte Ammoniaklösung entfärbt wird, während die wässerige Schicht sich braun färbt und eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $CrO_4 \cdot 3NH_3$ abscheidet. Später[994]) gelang es ihm dann, eine analog zusammengesetzte Verbindung $CrO_4 \cdot 3KCN$ zu isolieren, die er aus jener durch Ersatz von NH_3 durch KCN entstanden denkt. Beide Verbindungen, zu denen Riesenfeld[1122]) noch Zwischenglieder auffand, und einige andere Analoga werden jetzt als Abkönmmlinge eines Chromtetroxydes — mit sechswertigem Chrom — betrachtet. K. A. Hofmann[1064]) formulierte $CrO_4 \cdot 3NH_3$ als $(NH_3)_3 \cdots Cr\begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown O_2 \end{matrix}$, eine Formel, die Werner[1085]) annahm, indem er dem Chrom 6 Haupt- und 3 Nebenvalenzen zuschrieb, und die auch Riesenfeld[1122]) durch seine Versuche als bestätigt betrachtet.

Chromtetroxyd-Ammoniak (Chromtetroxydtriamin) $CrO_4 \cdot 3NH_3$ bildet sich nicht nur aus ätherischer Überchromsäurelösung durch wässeriges Ammoniak, sondern auch bei der Einwirkung von diesem auf Perchromate

*) Aus der blauen ätherischen Perchromatlösung sollen nach Angaben von Byers und Reid[1054b]) bei sehr tiefen Temperaturen durch Einwirkung von NH_3, K, Na oder von Acetaten Verbindungen vom Typus $RCrO_4$ oder $R_2Cr_2O_8$ entstehen, die aber nur unvollständig analysiert wurden und deren Existenz deswegen noch unsicher ist. Beschrieben wurden die Salze von K, Na, Li, NH_4, Ba, Ca, Mg und Zn. Diese sowie alle sonstigen nicht sichergestellten Verbindungen sind hier fortgelassen worden.

(besonders die Ammoniumsalze), sowie auch durch Oxydation ammoniakalischer Ammoniumchromatlösungen mit wenig Wasserstoffperoxyd. Zur Darstellung verwendete Wiede[979]) eine ätherische Überchromsäurelösung, die hergestellt war durch Ausschütteln eines gekühlten Gemisches von 10 g CrO_3, 500 ccm Wasser und 100 ccm 10proz. Hydroperoxydlösung mit 500 g gekühltem alkoholfreiem Äther. Bei Zusatz von 50 ccm gekühltem konzentriertem Ammoniak zur Überchromsäurelösung wird die wässerige Schicht braun, der Äther farblos; in jener bildet sich sodann ein Niederschlag, der aus Ammoniak umkristallisiert der Formel $CrO_4 \cdot 3NH_3$ entspricht. — Nach Riesenfeld[1065, 1090]) werden 25 ccm 10proz. Ammoniak und 5 ccm 50proz. Chromtrioxydlösung bei 0° tropfenweise mit 5 ccm 30proz. Hydroperoxyd versetzt, sodann bleibt die Lösung eine Stunde im Kältegemisch stehen, wobei rotes Ammoniumperchromat (s. S. 427) ausfällt; mit diesem wird die Lösung auf 50° erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und alles gelöst ist; dann erfolgt bei Abkühlung auf 0° Abscheidung von $CrO_4 \cdot 3NH_3$. — Hofmann und Hiendlmaier[1064]) stellten die Verbindung aus 100 ccm einer bei 0° mit $(NH_4)_2Cr_2O_7$ gesättigten 10proz. Ammoniaklösung und 8 ccm 30proz. Hydroperoxyd dar. — Werner[1165]) gibt folgende Vorschrift: Eine gut gekühlte Lösung von 30 g CrO_3 in 300 ccm Wasser wird mit 300 ccm Pyridin und nach $^1/_2$-stündigem Stehen in einer Kältemischung noch mit 750 ccm 3proz. Wasserstoffperoxyd versetzt; es scheidet sich Pyridinperchromat aus, das nach Absaugen und Auswaschen feucht in 90 ccm gekühltes 25proz. Ammoniak eingetragen wird, worauf sich Chromtetroxydtriamin (7,5 g) abscheidet.

Die Verbindung kristallisiert meist in schwarzbraunen, doppeltbrechenden Nadeln, die[994]) rhombisch-pyramidal sind mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}0076 : 1 : 1{,}308$; sie zeigen Pleochroismus. Die Dichte ist bei 15,8° = 1,964 (Riesenfeld[1065])). Aus ammoniakreichen Lösungen entstehen auch Platten, die jedoch nach ihren optischen Eigenschaften[1065]) demselben Kristallsystem angehören wie die Nadeln und auch dieselbe Dichte besitzen*). 1 g $(NH_3)_3CrO_4$ löst sich in 400 g Wasser von 0°. Nach den Gefrierpunkten der wässerigen Lösung wurde das Molekulargewicht zu 138 bis 146 gefunden, während sich für die einfache Formel 167 berechnet (Riesenfeld[1122])).

In trockenem Zustande ist $CrO_4 \cdot 3NH_3$ ziemlich beständig; bei stärkerem Erwärmen verpufft es. In Wasser und Ammoniak löst es sich mit brauner Farbe, in anderen Mitteln ist es unlöslich. Auch die wässerige Lösung ist ziemlich beständig, z. B. gegen Essigsäure; mit starken Säuren entsteht unter vorübergehender Blaufärbung und Sauerstoffentwicklung rotviolettes Chromiamminsalz neben H_2O_2; mit Alkalien bildet sich analog Chromat[979, 994, 1064, 1065, 1090]).

Quantitative Versuche über den Zerfall von $CrO_4 \cdot 3NH_3$ in saurer und alkalischer Lösung — in Gegenwart von Permanganat, das H_2O_2 aufnehmen soll — führten Riesenfeld[1122]) zum Schluß, daß bisweilen primär Zerfall in Chromisalz und H_2O_2 eintritt, und daß bei dieser — nicht einheitlichen — Reaktion nur die O_2-Gruppe (s. S. 422) H_2O_2 liefert.

Oberhalb 60° geht $CrO_4 \cdot 3NH_3$ nach Riesenfeld[1065]) in eine Verbindung $Cr_2(Cr_2O_7)_3 \cdot 12NH_3 = [Cr(NH_3)_6]_2(Cr_2O_7)_3$ über, ein schwarzes, amorphes Pulver, das über 90° wieder Ammoniak verliert. Bemerkenswert ist der Über-

*) Hofmann und Hiendlmaier[1064]) hatten Nadeln und Platten für Isomere gehalten, was aber — wie übrigens viele andere Angaben dieser Chemiker über die Perchromate — von Riesenfeld als unzutreffend bezeichnet wurde.

gang von $CrO_4 \cdot 3NH_3$ durch Salzsäure in $[Cl_2Cr(NH_3)_3H_2O]Cl$ sowie in andere Chromiamminsalze (Werner[1085, 1165]).

Chromtetroxyd-Äthylendiamin $CrO_4 \cdot C_2H_4N_2 \cdot 2H_2O$ wird durch Oxydation einer Äthylendiammoniumchromatlösung mit Hydroperoxyd in der Kälte erhalten. Das graugrüne Kristallpulver zeigt unter dem Mikroskop Rhomben mit lebhaften Polarisationsfarben und Pleochroismus von Gelbgrün nach Blaßviolett. Es verpufft beim Erhitzen; das Wasser geht erst bei der Zersetzung fort (Hofmann[1081]).

Chromtetroxyd-Hexamethylentetramin $CrO_4 \cdot C_6N_4H_{12}$ entsteht durch Behandlung einer Lösung von Chromtrioxyd und Hexamethylentetramin mit Hydroperoxyd. Die rötlich-braungelben Kristalle sind in Wasser wenig löslich, verpuffen nur schwach (Hofmann[1081]).

Chromtetroxyd-Kaliumcyanid $CrO_4 \cdot 3KCN$. Wird $CrO_4 \cdot 3NH_3$ (5 g) mit Kaliumcyanid (6 g) und Wasser (30 g) auf 60° erwärmt, so entweicht Ammoniak, und aus der Lösung fällt Alkohol ein braunrotes Öl, aus dem sich später Kristalle von $CrO_4 \cdot 3KCN$ bilden. Die Kristalle sind in Aufsicht schwarz, in der Durchsicht rubinrot und gehören[994]) dem monoklinen System an; Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}512 : 1 : 1{,}281$, Neigungswinkel $\beta = 35^0 12'$. Sie explodieren bei Schlag und Erwärmung, sind in Wasser leicht löslich, sonst unlöslich. Die rotbraune wässerige Lösung — mit wenig charakteristischem Spektrum — ist ziemlich haltbar und geht nur allmählich in Chromat über; sie liefert mit $Ag^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ braune amorphe Fällungen, in denen die Metalle an Stelle von K der ursprünglichen Verbindung getreten sind. Demnach wäre $CrO_4 \cdot 3KCN$ das Kaliumsalz der Chromtetroxyd-Cyanwasserstoffsäure, für deren Existenz auch die Erscheinung spricht, daß die wässerige Lösung mit Säuren eine violette Färbung liefert, die in Äther übergeht*), der dann die Reaktionen der wässerigen Lösungen zeigt. Unmittelbar entsteht die Lösung von Chromtetroxyd-Cyanwasserstoffsäure aus einer ätherischen Überchromsäurelösung mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung, wobei außerdem KH_2CrO_7 gebildet wird (Wiede[994]).

Nahe verwandt ist das 2-Chromtetroxyd-5-Kaliumcyanid $[(CrO_4)_2(CN)_5]K_5 \cdot 5H_2O$, das Riesenfeld[1122]) aus Chromtrioxyd, Kaliumcyanid und starkem Hydroperoxyd erhielt, in tiefdunkelrotbraunen Prismen, die hygroskopisch, wasserlöslich und nur unter besonderen Maßregeln haltbar sind. Die Gefrierpunkte der wässerigen Lösungen weisen auf weitgehende Dissoziation (gefundenes Molekulargewicht 79 bis 89 statt 557,5), ebenso die Werte des Leitvermögens.

Ein Zwischenglied zwischen dem Chromtetroxyd-Triamin und den Chromtetroxyd-Kaliumcyaniden bildet die gleichfalls von Riesenfeld[1122]) dargestellte Verbindung $[CrO_4(CN)_2NH_3]K_2 \cdot 5H_2O$, die in gelbbraunen Nadeln kristallisiert und sich leicht in Wasser löst. Gefrierpunkte und Leitvermögen der Lösungen deuten auf sehr weitgehende Dissoziation.

Echte Perchromate.

Die **roten Perchromate** $R^I_3CrO_8$ stellen die höchste bisher bekannte Oxydationsstufe des Chroms dar. Sie wurden von Riesenfeld, Wohlers und Kutsch[1062, 1090]) eingehend untersucht, nachdem bereits Hofmann und Hiendlmeyer[1050]) sie dargestellt, aber nicht richtig formuliert hatten.

*) Die violette ätherische Lösung zersetzt sich bald.

Bisher sind von diesem Typus außer der freien Säure nur Alkalisalze bekannt. Sie entstehen, wenn alkalische Chromatlösungen mit Wasserstoffperoxyd in der Kälte oxydiert werden. Die OH'-Konzentration darf jedoch nicht zu groß sein, weil dann H_2O_2 überhaupt nicht einwirkt, andererseits auch nicht zu klein, weil sonst die blauen Perchromate entstehen.

Zur Darstellung der roten Perchromate wird eine alkalische Chromatlösung bis zur Eisausscheidung abgekühlt, sodann tropfenweise mit 30 proz. H_2O_2 versetzt (ohne daß die Temperatur 0° übersteigt), wobei Schwarzbraunfärbung eintritt, und die Lösung im Kältebade stehen gelassen, bis die Kristallabscheidung beendigt ist. (Die zweckmäßigen Mengenverhältnisse siehe unten.)

Die Perchromate R_3CrO_8 sind rote oder gelbrote, gut kristallisierte und verhältnismäßig stabile Verbindungen, die beim Erhitzen und in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure explodieren, sich in Wasser wenig mit rotbrauner Farbe (bei 0° etwa 0,15 g in 100 ccm Lösung) lösen, in Alkohol und Äther ganz unlöslich sind.

Stark alkalische Lösungen sind lange haltbar; die Beständigkeit der alkalisch-wässerigen Lösung nimmt jedoch mit fallender OH'-Konzentration ab. Neutrale und alkalische Lösungen liefern beim Erhitzen unter O-Entwicklung Chromat: $4CrO_8''' + 2H_2O \rightarrow 4CrO_4'' + 4OH' + 7O_2$; saure Lösungen, die sich vorübergehend — unter Bildung von Überchromsäure — blau färben, liefern unmittelbar Chromisalz, doch entsteht daneben stets etwas Chromat: $2CrO_8''' + 12H^{\cdot} \rightarrow 2Cr^{\cdots} + 6H_2O + 5O_2$.

Auch in Gegenwart von Hydroperoxyd verläuft die Zersetzung nach obiger Gleichung, also ohne Beteiligung dieses Stoffes. Die Zersetzung von H_3CrO_8 erfolgt in rein wässeriger Lösung zu schnell, um gemessen werden zu können. Dagegen gelang es, die Geschwindigkeit der Zersetzung des Kaliumsalzes (durch Messung der entwickelten O-Menge) in einem Gemisch von 100 Teilen Äther, 50 Eisessig und 25 Wasser zu verfolgen, wobei die Geschwindigkeit der Zersetzung einer monomolekularen Reaktion entsprach, trotz der weniger einfachen Gleichung (Riesenfeld[1062, 1090]).

Rotes Natriumperchromat $Na_3CrO_8 \cdot xH_2O$*). Für die Darstellung sind die folgenden Mengenverhältnisse geeignet: 50 ccm Wasser, 25 ccm 50 proz. CrO_3-Lösung, 50 ccm 25 proz. Natronlauge, 25 ccm 30 proz. H_2O_2. Das Salz kristallisiert in rotgelb glänzenden, doppeltbrechenden, schwach pleochroitischen Platten, die parallel einer Kante auslöschen. Das Hydrat ist nur in feuchter Atmosphäre haltbar. An trockener Luft verliert es das Kristallwasser und wird zu einem amorphen hellgelben Pulver Na_3CrO_8. Bei 110° entsteht schnell Chromat unter O-Abgabe; bei 115° oder mit konzentrierter H_2SO_4 findet explosionsartige Zersetzung statt. Die Löslichkeit und Zersetzung in Lösung entsprechen denen des Kaliumsalzes (Riesenfeld[1062, 1090]).

Vielleicht ist dies Salz identisch mit dem von Häussermann[958]) durch Eintragen von Na_2O_2 in eine abgekühlte dünnflüssige Chromoxydpaste erhaltenen, dem die Formel $Na_6Cr_2O_{15} + 30H_2O$ zugeschrieben wurde.

Rotes Kaliumperchromat K_3CrO_8. Für die Darstellung erwiesen sich die folgenden Mengen günstig: 100 ccm Wasser, 100 ccm Kalilauge von 25 Proz., 25 ccm CrO_3-Lösung von 50 Proz., 30 ccm H_2O_2 von 30 Proz. Das Salz kristallisiert in dunkelrotbraunen, doppeltbrechenden Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von schwachem Pleochroismus, deren Auslöschung der

*) x höchstens = 15. Das Salz mußte feucht analysiert werden.

Plattenkante annähernd parallel geht. Es ist recht beständig; erst bei 170° zersetzt es sich langsam, bei 178° explosionsartig.

Die wässerige Lösung zeigte die folgenden Gefrierpunkte Δ (Riesenfeld[1123]):

g K_3CrO_8/100 g H_2O	0,087	0,159	0,226
Δ	— 0,026°	— 0,043°	— 0,052°

Das daraus berechnete Molekulargewicht entspricht einer weitgehenden Dissoziation in 4 Ionen.

Für das äquivalente Leitvermögen in wässeriger Lösung bei 0° fand Riesenfeld[1123]):

Verdünnung:	99,18	198,4	396,7	$l/\frac{1}{3}$ K_3CrO_8
Λ	69,3	75,1	77,7	rez. Ohm.

Diese Werte deuten ebenfalls auf eine weitgehende Dissoziation (bis mehr als 90 Proz.) hin.

Ein Hydrat $K_3CrO_8 \cdot xH_2O$ erhielt Riesenfeld[1123]) aus 20 ccm 25 proz. KCN-Lösung, 10 ccm 50 proz. CrO_3-Lösung, 5 ccm 30 proz. H_2O_2-Lösung bei 0°; rhombische Platten, heller als das Anhydrid.

Rotes Ammoniumperchromat $(NH_4)_3CrO_8$*). Zur Darstellung werden die folgenden Mengenverhältnisse angewendet: 75 ccm Wasser, 50 ccm 25 proz. NH_3, 25 ccm 50 proz. CrO_3-Lösung, 25 ccm 30 proz. H_2O_2.

Das Salz kann auch durch Behandlung der stark gekühlten blauen Ätherlösung von Überchromsäure mit NH_3 erhalten werden. Es kristallisiert — bei geringer Ammoniakkonzentration der angewandten Lösung — in rotglänzenden, oktaedrischen Pyramiden von starker Doppelbrechung, bei hoher Ammoniakkonzentration jedoch in rotgelben, unregelmäßigen Kristallen mit schwachem Pleochroismus (Rhomben mit diagonaler Auslöschung).

Die Löslichkeit entspricht der des Kaliumsalzes. Es gibt schon bei 40° langsam NH_3 und O ab, wobei $(NH_4)_2CrO_4$ verbleibt; bei 50° findet explosionsartige völlige Zersetzung statt. Beim Erwärmen mit 10 proz. NH_3 auf 50° wandelt es sich unter O-Entwicklung fast völlig in $CrO_4 \cdot 3NH_3$ um. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Reaktion nur langsam (Riesenfeld[1062, 1090]).

Gefrierpunkte und Leitvermögen konnten wegen der Unbeständigkeit des Salzes nur in 0,3-n-Ammoniaklösung bestimmt werden (Riesenfeld[1123]):

g Subst. in 100 g H_2O	Gefrierp.-Depression	Mol.-Gew. gef.	ber. für Zerfall in 4 Ionen
0,532	0,076	129	78
0,266	0,050	98	

Das äquivalente Leitvermögen bei 0° des Salzes in 0,3 n NH_3 betrug nach Abzug der Leitfähigkeit des Ammoniaks:

Verdünnung	9,9	19,8	39,6	$l/\frac{1}{3}(NH_4)_3CrO_8$
Λ	18,7	21,7	23,5	rez. Ohm.

Überchromsäure $H_3CrO_8 \cdot 2H_2O$ (Riesenfeld und Mau[1337])). Bei Einwirkung wasserfreier Säuren auf die in trockenem Äther aufgeschwemmten

*) Ein von Hofmann und Hiendlmaier[1050]) aus $Cr(OH)_3$, 30 proz. H_2O_2 und NH_3 unter Kühlung erhaltenes Produkt, dem die Formel $(NH_4)_2CrO_6$ zugeschrieben wurde, ist wahrscheinlich hiermit identisch.

roten Perchromate bei tiefer Temperatur tritt keine Reaktion ein, bei langsamer Temperatursteigerung erfolgt Zersetzung. Läßt man jedoch die Säuren (und zwar solche, die stärker sind als Essigsäure) in Gegenwart von Wasser einwirken, so bildet sich eine blaue Lösung von Perchromsäure. Als wasserhaltige blaue Kristallmasse entsteht diese auch, wenn in einer Kältemischung von festem CO_2 und Äther Wasserstoffperoxyd von 98 Proz. mit Chromylchlorid reagiert, war aber nicht analysenrein zu erhalten. Wenn man jedoch Chromtrioxyd in gekühltem Methyläther (Siedepunkt — 21 °) aufschwemmt und dann Wasserstoffperoxyd (von 98 Proz.) hinzufügt, die entstandene blaue Lösung vom Rückstand abgießt, mit P_2O_5 trocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, so hinterbleibt eine blaue Kristallmasse, die sich dicht oberhalb — 30 ° zersetzt; ihre Zusammensetzung ist $H_3CrO_8 \cdot 2H_2O$, und da das Wasser fest gebunden scheint, so ist ihre Konstitutionsformel $(OH)_4Cr(OOH)_3$. Diese durch ihre abweichende Färbung auffällige Verbindung ist die den roten Perchromaten zugrunde liegende Säure, deren Stärke etwa der der Essigsäure entspricht.

Unter den **blauen Perchromaten** sind ihrer Zusammensetzung nach zwei Arten zu unterscheiden: die Verbindungen vom Typus R^ICrO_5 und vom Typus $R^IH_2CrO_7$, die auch als $R^ICrO_5 + H_2O_2$ formuliert werden können. Ob eine besondere Säure H_3CrO_7 anzunehmen ist, wie Riesenfeld glaubt, oder ob es sich bei dem zweiten Typus lediglich um Additionsprodukte der Salze $RCrO_5$ mit H_2O_2 handelt, wie Wiede[989]) meint, ist noch nicht zu entscheiden. Zugunsten der letzten Auffassung spricht, daß beide Verbindungstypen sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie in ihrer Bildung sehr ähneln, und daß es lediglich von der Natur der zur Salzbildung verwendeten Base abzuhängen scheint, ob der eine oder andere Typus gebildet wird: während mit allen organischen stickstoffhaltigen Basen — und soweit bekannt, nur mit diesen — Verbindungen R^ICrO_5 entstehen, tritt bei Anwendung von NH_4OH und KOH unter ganz analogen Bedingungen nur der Typus $R^IH_2CrO_7$ auf.

Die blauen Perchromate bilden sich bei der Oxydation mit Hydroperoxyd schwach bis mäßig saurer Chromat-Bichromatlösungen unter Kühlung, auch in Gegenwart freier anderer Säuren (doch darf die H^+-Konzentration nicht zu sehr steigen, weil dadurch ihre Zersetzung beschleunigt wird und die Ausbeute sinkt):

$$Cr_2O_7'' + 3H_2O_2 \rightarrow 2CrO_5' + 3H_2O$$
$$\text{oder } Cr_2O_7'' + 5H_2O_2 \rightarrow 2H_2CrO_7' + 3H_2O.$$

Sie entstehen auch durch vorsichtige Neutralisation der blauen ätherischen Überchromsäurelösung (S. 429) in der Kälte mit Basen, wobei jedoch die Flüssigkeit nicht alkalisch werden darf.

Die Farbe der Salze ist indigoblau, blauviolett, braunviolett, bis schwarzviolett.

Die blauen Perchromate sind zum Teil recht beständig, zum Teil viel unbeständiger als die roten Perchromate. Beim Erwärmen und in Berührung mit konzentrierter H_2SO_4 explodieren sie meist recht heftig. Ihre Löslichkeit in Wasser und organischen Mitteln ist recht verschieden. Die wässerige Lösung ist meist blau bis violett gefärbt; die Färbung ist jedoch nicht durch Äther ausschüttelbar.

In wässeriger und alkalischer Lösung zerfallen sie — schneller als die roten Salze — unter Sauerstoffentwicklung in Chromat:

$$2CrO_5' \rightarrow Cr_2O_7'' + 3O$$
$$2H_2CrO_7' \rightarrow Cr_2O_7'' + 2H_2O + 5O.$$

In saurer Lösung liefern sie Chromisalz:

$$CrO_5' + 4H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots} + 2H_2O + 3O$$
$$H_2CrO_7' + 4H^{\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots} + 3H_2O + 4O.$$

Das Pyridinperchromat $(C_5H_5N)HCrO_5$ war das erste Salz einer Überchromsäure, dessen Darstellung im festen Zustande Wiede[979]) bewerkstelligen konnte. Er versetzte die gekühlte blaue ätherische Überchromsäurelösung (durch Ausschütteln von 10 g CrO_3 + 500 ccm Eiswasser und 100 ccm 10proz. H_2O_2 mit 500 g gekühltem Äther erhalten) mit 3 g Pyridin, verdunstete das Lösungsmittel schnell und impfte, worauf Kristallisation erfolgte. Die Verbindung ist jedoch viel einfacher durch Zusatz von H_2O_2 zu einer pyridinhaltigen Chromsäurelösung zu erhalten. Hofmann und Hiendlmaier[1063]) verwendeten 4 g CrO_3, 150 ccm Wasser, 9 ccm Pyridin, mit Eis-Kochsalz gekühlt und mit 4 ccm H_2O_2 (30proz.) in 20 ccm Wasser versetzt. Riesenfeld[1091]) zieht sehr verdünnte Lösungen und Pyridinüberschuß vor: 1 g CrO_3, 100 ccm Wasser, 10 g Pyridin, 25 ccm H_2O_2 (3proz.).

In jedem Falle erhält man das Pyridinsalz als dunkelblaue, glänzende Nadeln von rhombischem Umriß (asymmetrisch? Wiede), die doppeltbrechend sind und Pleochroismus von Indigoblau nach Hyazintrot zeigen. In trockenem Zustande ist es lange ganz beständig; in feuchtem Zustand zerfällt es langsam. Beim Erhitzen tritt schon unter 100° heftige Explosion ein; ebenso mit KOH oder H_2SO_4, bisweilen auch von selbst. In Wasser ist es sehr wenig (mit blauer Farbe) löslich; in vielen organischen Lösungsmitteln (Äther, Eisessig, Benzol) löst es sich indigoblau. Für die Gefrierpunktserniedrigung Δ in Benzol wurde gefunden:

g Benzol	g $PyHCrO_5$	Δ	Mol.-Gew.	
29,59	0,0859	0,066°	222	Wiede[979])
31,14	0,0740	0,055°	216	
31,14	0,1334	0,103°	208	
31,14	0,2042	0,138°	—*)	
20,02	0,0750	0,090°	207,3	Riesenfeld[1090])
21,07	0,0750	0,080°	221,7	

Die Gefrierpunkte sprechen also für die einfache Formel (Mol.-Gew. 212). Die wässerige Lösung des Pyridinsalzes ist (nach Riesenfeld[1090])) weitgehend hydrolytisch gespalten. In Gegenwart von Säuren zersetzt sie sich unter Bildung von Chromisalz (Abgabe von 6 Äquivalenten Sauerstoff), in Gegenwart von Alkalien findet Chromatbildung statt (Abgabe von 3 Äquivalenten Sauerstoff)[969, 1063, 1090]).

Auch die entsprechenden Perchromate von Trimethylamin, Tetramethylammonium, Anilin, Chinolin und Piperidin hat Wiede[988]) dargestellt.

Blaue Perchromate vom Typus $R^IH_2CrO_7 = R^ICrO_5 + H_2O_2$ kennt man bisher nur vom Kalium und Ammonium.

Blaues Ammoniumperchromat $NH_4H_2CrO_7 = NH_4CrO_5 + H_2O_2$ erhielt Wiede[989]) aus einer stark gekühlten ätherischen Überchromsäurelösung mit ebenfalls gekühlter ätherischer Ammoniaklösung (höchstens 1 NH_3 auf 1 Cr). Nach Riesenfeld[1090]) erhält man das Salz in guter Ausbeute,

*) Unvollständige Lösung, also kryohydratischer Punkt.

wenn man 12,5 ccm Wasser und 5 ccm 20proz. Ammoniumbichromatlösung bis zur Eisausscheidung kühlt und vorsichtig, tropfenweise unter Vermeidung von Erwärmung mit 2,5 ccm 30proz. H_2O_2 versetzt*).

Das Salz bildet ein violettschwarzes Kristallpulver[989]) oder intensiv gefärbte Prismen[1064, 1090]) mit starkem Pleochroismus von Rot- nach Blauviolett, die parallel der langen Kante auslöschen. In trockenem Zustande geht das Salz langsam in Bichromat über; beim Erhitzen, durch Schlag und konzentrierte H_2SO_4 verpufft es.

In Wasser ist es mit violettbrauner Farbe löslich; die Färbung geht nicht in Äther über, wohl aber nach Ansäuern. In Alkohol soll es nach Riesenfeld[1090]) leicht, nach Wiede[989]) unlöslich sein; unlöslich auch in Äther Ligroin, Chloroform.

Die wässerige Lösung zersetzt sich bald. Mit Säuren tritt vorübergehend Blaufärbung, dann Zersetzung ein (s. oben). Die Lösung gibt mit $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ violettbraune Niederschläge. Auch andere Metallsalze liefern vergängliche Färbungen. $NH_4H_2CrO_7$ geht durch NH_3 in $CrO_4 \cdot 3NH_3$ über.

Blaues Kaliumperchromat $KH_2CrO_7 = KCrO_5 + H_2O_2$ erhielt Wiede[989, 991]) durch Zusatz einer gekühlten alkoholischen KOH- oder KCN-Lösung zur gekühlten ätherischen Überchromsäurelösung. Riesenfeld[1091]) stellte es wie das Ammoniumsalz aus 1,2 g $K_2Cr_2O_7$, 7,5 ccm Wasser und 2,5 ccm 30proz. H_2O_2 dar. Das Salz ist dem Ammoniumsalz im Aussehen ganz ähnlich und auch in fast allen Eigenschaften gleich. Ein analoges Natriumsalz ist bisher nur in Lösung erhalten worden.

Verbindungen unbestimmter Wertigkeit und Chromlegierungen.

Chromboride sind mehrfach untersucht worden, doch widersprechen sich die Angaben noch zum Teil. Giebelhausen[1361]) fand, daß sich amorphes Bor bei 1000° in geschmolzenem Chrom zu etwa 10 Proz. löst.

Nach Binet de Jassonneix[501, 502]) kann Cr_2O_3 im Windofen nicht durch Bor reduziert werden; im elektrischen Ofen bilden sich bei Anwendung eines Magnesiatiegels, wenn mehr als die theoretisch zur Sauerstoffaufnahme erforderliche Bormenge vorhanden ist, harte Schmelzen, die bis zu einem Gehalt von 16 Proz. B homogen bleiben und die Boride Cr_3B_2 und CrB enthalten.

Cr_3B_2 (12,4 Proz. B) wird erhalten[502]), wenn man die Schmelzen mit über 7 Proz. B mit Chlorwasserstoffgas behandelt oder Schmelzen mit etwa 11,6 Proz. B nochmals im Magnesiatiegel einschmilzt. Es hat die Dichte $d^{15} = 6{,}7$. Das Borid wird von F, Cl, Br, S, HCl schon unter Rotglut angegriffen; HCl, HF, H_2SO_4 lösen es in der Wärme vollständig, HNO_3 und Alkalilaugen greifen es nicht an; schmelzende Alkalien und Carbonate oxydieren es unter Erglühen.

CrB (etwa 17,5 Proz. B) erhielten Tucker und Moody[437]) aus 10 Teilen Chrom und 2,1 Teilen Bor im elektrischen Ofen, Binet de

*) Ähnlich Hofmann und Hiendlmaier[1064]), die vorher[1051]) wahrscheinlich dieselbe Verbindung aus essigsaurer $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung mit H_2O_2 erhalten, aber irrtümlich formuliert hatten.

Jassonneix[502]) aus den erwähnten Chromschmelzen mit 16 Proz. B durch Behandlung mit HCl oder Cl unter Rotglut, sowie durch Leiten von BCl_3-Dämpfen mit Wasserstoff bei 1100° über feinverteiltes Metall; Wedekind und Fetzer[521]) durch Abbrennen von Chromthermit in Gegenwart der berechneten Mengen von elementarem Bor. Das letzte Verfahren liefert — nach Entfernung der Verunreinigungen — ein silberweißes Kristallpulver von der Dichte $d^{17'} = 5{,}4$ und der Härte fast 8; Tucker und Moody fanden gleichfalls $d = 5$, Härte $= 8$, während Binet de Jassonneix $d = 6{,}1$ angibt. Nach Wedekind und Fetzer leitet CrB den elektrischen Strom, ist schwerer schmelzbar als Chrommetall und schwach ferromagnetisch; es ist „von erstaunlicher Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Reagentien", so

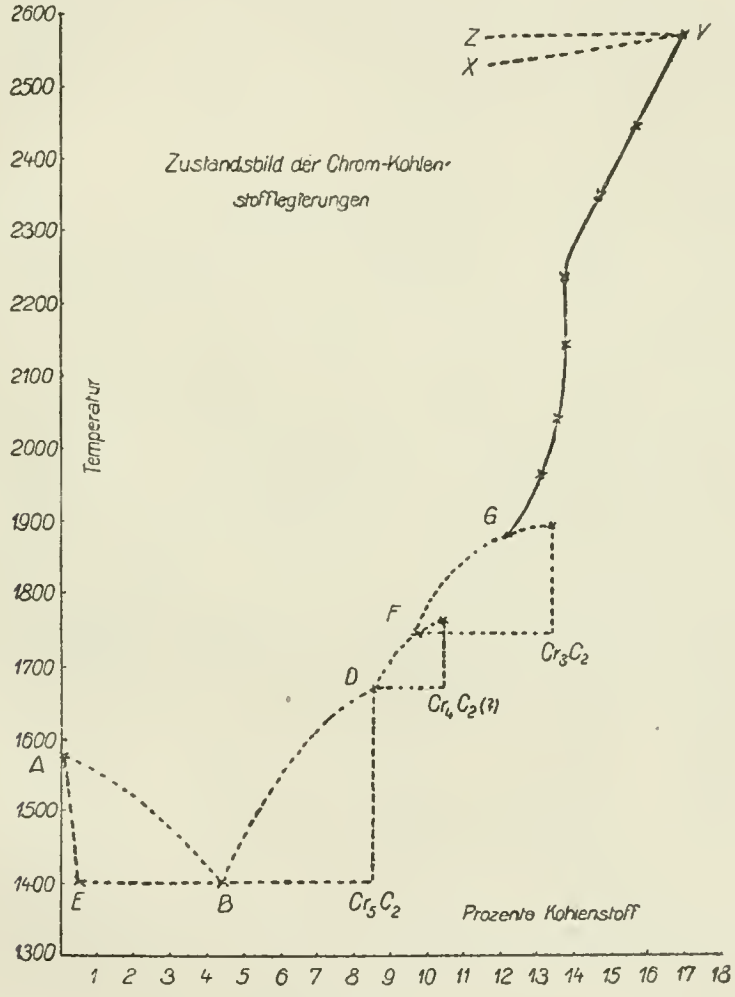


Fig. 27.

daß es selbst von den stärksten Säuren und Oxydationsmitteln kaum oder wenig angegriffen wird; nur Natriumperoxyd schließt es ohne weiteres auf[437, 521]). Nach Binet de Jassonneix dagegen ist CrB leichter angreifbar als Cr_3B_2, so daß F, HF, HCl, H_2SO_4 bereits in der Kälte Zersetzung bewirken.

Danach scheint es sich doch um verschiedene Stoffe zu handeln.

Chromcarbide. Die erste Andeutung von der Existenz der Chromcarbide fand Deville[97]), als er Cr_2O_3 mit einem großen Kohleüberschuß zu Metall reduzierte; später erhielten Deville und Debray[118]) bei Reduktion

von chromhaltigem Ruthenhydroxyd im Kohletiegel glänzende Chromcarbidkristalle, und Gautier und Hallopeau[236]) stellten die Bildung eines Chromcarbides (neben Chromsulfid) beim Glühen von Chrom in Schwefelkohlenstoff fest. Etwas eingehender hat sich dann Moissan[280b]) mit den Carbiden des Chroms beschäftigt, ihre systematische Untersuchung ist neuerdings von Ruff und Foehr[1403]) durchgeführt worden.

Das System Chrom + Kohlenstoff. Geschmolzenes Chrom löst reichlich Kohlenstoff auf; in der erstarrten Schmelze sind Carbide enthalten. Die Aufnahme eines vollständigen Zustandsdiagrammes nach der Methode der thermischen Analyse war Ruff und Foehr[1403]) infolge technischer Schwierigkeiten nicht möglich; nur unter Hinzuziehung analytischer und metallographischer Beobachtungen ließ sich ein angenähertes Diagramm (Fig. 27, S. 431) entwerfen. Die Herstellung der dazu erforderlichen Chrom-Kohlelegierungen sowie die Bestimmung ihrer Schmelzpunkte erfolgte im elektrischen Vakuum-Kohlewiderstandsofen; die Temperaturen wurden mit dem Wanner-Pyrometer ermittelt. Die Erstarrung kohlehaltiger Chromschmelzen gestaltet sich demnach folgendermaßen: Aus Schmelzen mit 0 bis 4,3 Proz. C scheidet sich auf AB kohlehaltiges Chrom (Mischkristalle mit höchstens 0,4 Proz. C) ab; in dem Maße, wie dabei die Schmelze kohlereicher wird, sinkt die Erstarrungstemperatur (die hier für reines Chrom zu 1575° angenommen wurde) bis zum eutektischen Punkt B, in dem die Restschmelze zu einem Eutektikum von Mischkristallen E und Cr_5C_2 erstarrt; die Temperatur von B ist nicht zuverlässig bekannt. Schmelzen von 4,3 bis 8,2 Proz. C scheiden entlang BD zuerst Cr_5C_2 ab, der Rest erstarrt zum Eutektikum B; D liegt bei 1665°. Aus Schmelzen von 8,2 bis 9,6 Proz. C kristallisiert Cr_4C_2 (?) von F bis D (1750° bis 1665°), das bei dieser Temperatur, wenn weiter gekühlt wird, zum Teil mit der Schmelze unter Bildung von Cr_5C_2 reagiert. Aus Schmelzen von 9,6 bis 12,1 Proz. C kristallisiert von G bis F (etwa 1875° bis 1750°) Cr_3C_2. Aus Schmelzen mit mehr als 12,1 Proz. C scheidet sich primär Graphit aus; auf dieser Linie GY (1875° bis 2570°) beträgt der Gehalt der bei t° mit Graphit gesättigten Chromschmelze:

t	1840°	1960°	2035°	2140°	2233°	2348°	2442°
	12,42	13,33	13,75	13,96	14,03	14,96	16,00 Proz. C

Bei Y (2570°) siedet die an C gesättigte Chromschmelze unter Abgabe von fast reinem Chromdampf.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf metallisches Chrom in der Hitze bildet sich nach Slade und Higson[1405]) neben CrO Chromcarbid (Cr_4C?) in umkehrbarer Reaktion bis zu bestimmten Gleichgewichtsdrucken.

Die einzelnen Chromcarbide. **Cr_4C** sollen nach Moissan[280b]) die goldkäferfarbigen Nadeln sein, die vielfach in kohlehaltigen Chromschmelzen zu beobachten sind. Nach Ruff und Foehr[1403]) existiert jedoch dieses Carbid überhaupt nicht, und die beschriebenen Kristalle sind stickstoffhaltig.

Cr_5C_2 erhält man als Rückstand, wenn Kohle-Chromschmelzen mit 4 bis 8,5 Proz. C unter Luftabschluß mit kalter 2-n-Salzsäure andauernd behandelt werden, in silberglänzenden Kristallen von der Dichte $d_{4°}^{24,8°} = 6{,}915$ und dem Schmelzpunkt 1665° (ohne Zersetzung); sie sind gegen Königswasser beständig, werden aber von siedender konzentrierter HCl langsam gelöst[1403]).

Cr_4C_2 (?) soll sich primär aus Chromschmelzen mit 8,5 bis 9,6 Proz. C

abscheiden; es ist in reiner Form nicht erhalten und seine Existenz nur analytisch und metallographisch wahrscheinlich gemacht worden [1403]).

Cr_3C_2 erhielt Moissan [280b]) beim Schmelzen von Chrom mit überschüssiger Kohle im Lichtbogenofen; nach Ruff und Foehr [1403]) ist es Hauptbestandteil aller Schmelzen mit mehr als 9,6 Proz. C; es entsteht auch beim Erhitzen von Chrom in Kohlenoxyd. Es bildet fettig glänzende Lamellen, dunkler als Cr_5C_2, von der Dichte 5,62 nach Moissan, dagegen $d_4^{21,3^0} = 6{,}683$ nach Ruff und Foehr. Es ritzt Quarz und Topas, nicht Korund, schmilzt bei $1890^0 \pm 10^0$ unter Zerfall in Cr_4C_2 + Graphit. Von Säuren wird dies Carbid nicht angegriffen; schmelzendes KOH wirkt nur wenig ein; schmelzendes KNO_3 oder Na_2O_2 oxydieren leicht.

Mit Wolframcarbid W_2C bildet Cr_3C_2 eine Verbindung $W_2C \cdot 3Cr_3C_2$ (Moissan und Kouznetzow [447])). Gemischte Carbide von Chrom, Eisen und Molybdän oder Wolfram stellte Benneville [303]) dar; nach seinen Analysen handelt es sich um Verbindungen $Fe_7(CrMo)_8C_4$ (Wahlit) und $Fe_7(CrW)_6C_4$ (Garrisonit).

Chromsilicide. Es sind vier Verbindungen des Chroms mit Silicium bekannt, nämlich Cr_3Si, Cr_2Si, Cr_3Si_2 und $CrSi_2$. Nachdem diese zum Teil bereits nach verschiedenen Verfahren aufgefunden waren, gaben Lebeau und Figueras [448]) eine allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung aller dieser Verbindungen an.

Wird — am zweckmäßigsten im Kohletiegel eines elektrischen Ofens — ein Gemisch von viel Kupfer mit wenig Chrom und Silicium (Kupfersilicium) eingeschmolzen, so bilden sich in der Schmelze Chromsilicide, die sich beim Abkühlen in Kristallen ausscheiden und durch wiederholte Behandlung der Schmelze mit konzentrierter Salpetersäure und Sodalösung isoliert werden können. Welches oder welche von den Siliciden sich bilden, hängt hauptsächlich von dem Mengenverhältnis von Chrom und Silicium ab; je größer der Überschuß an Silicium, um so siliciumreicher ist das auskristallisierende Silicid. Von diesem Mengenverhältnis hängt es auch ab, ob man ein einheitliches Produkt oder ein Gemisch erhält.

Ein anderes allgemein verwendbares Verfahren zur Herstellung der Chromsilicide besteht darin, daß Chromoxyd mit Siliciumcarbid oder Silicium und Kohlenstoff sehr hoch erhitzt wird (Frilley [1216]), Baraduc-Muller [1180])).

Die auf diesem Wege erhaltenen Legierungen hat Frilley ziemlich eingehend untersucht; außer den oben genannten Verbindungen nimmt er darin noch die Silicide CrSi, Cr_2Si_3 und Cr_2Si_7 — auf Grund von Dichtebestimmungen — an, doch sind diese nicht isoliert worden.

Cr_3Si stellte Jettel [335]) durch Einschmelzen von 140 g Cu und 140 g Al im Tontiegel im Perrotschen Ofen, Eintragen von 200 g Cr_2O_3 und Zusatz von Aluminiumfeilspänen dar, wobei das Gemisch sich auf Weißglut erhitzte. Das Silicium entstammt dem stark angegriffenen Tiegel, und da seine Menge so nur beschränkt ist, bildet sich die siliciumärmste Verbindung. Wird das Kupfer fortgelassen, so entsteht stets nur eine Chrom-Aluminiumlegierung. Durch Königswasser wird Cr_3Si aus der Metallschmelze isoliert. Lebeau und Figueras erhielten dies Silicid aus einer nach ihrem Verfahren hergestellten Schmelze mit 84,3 Proz. Cu, 10,8 Proz. Cr und 4,36 Proz. Si.

Cr_3Si ist ein graues Kristallpulver (hexagonale Prismen, de Schulten [1186])) von der Dichte $d^{18^0} = 6{,}53$, nicht so hart wie Cr_2Si, doch glasritzend.

Nur Fluorwasserstoff greift es an; Cl und Br zersetzen es in der Hitze, nicht Schwefeldampf[335]).

Cr_2Si stellte Moissan[304]) nach folgenden Verfahren dar: 1. Erhitzen von Chrom (mit 2 Proz. C) mit Silicium in Wasserstoff auf 1200°; 2. Schmelzen von Chrom mit 15 Proz. seines Gewichtes Silicium im Kohletiegel des elektrischen Ofens (900 Amp., 50 Volt); 3. Schmelzen von 60 Teilen Si, 200 Teilen Cr_2O_3 und 70 Teilen Kohle im elektrischen Ofen (950 Amp., 70 Volt). Die Schmelzen werden zur Gewinnung der Silicidkristalle kalt mit Flußsäure ausgezogen. Lebeau und Figueras[448]) erhielten dieses Silicid aus einer Schmelze von 78,8 Proz. Cu, 12,04 Proz. Cr und 8,92 Proz. Si.

Cr_2Si kristallisiert in Prismen (glänzenden, rautenförmigen Kristallen), ritzt Quarz und Korund sehr leicht, wird von Chlor und Chlorwasserstoff in der Hitze zerlegt.

Cr_3Si_2 erhielten Lebeau und Figueras[448]) aus 100 g Siliciumkupfer (mit 12 Proz. Si) und 4 g Chrom nach dem oben beschriebenen Verfahren in 4 Minuten bei 600 Amp. und 70 Volt aus einer Schmelze mit 83,84 Proz Cu, 3,03 Proz. Cr, 12,92 Proz. Si. Es entsteht auch aus $SiCl_4$-Dampf und Chrom bei 1200° (Vigouroux[525])). Cr_3Si_2 bildet lange Prismen (Messungen von de Schulten[1186])) von der Dichte $d^0 = 5{,}6$, die Glas und Quarz ritzen. Chlor reagiert mit Cr_3Si_2 bei 400°, auch Chlorwasserstoffgas und Brom zersetzen es, nicht aber Jod. Konzentrierte Salzsäure löst es in der Wärme leicht, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht ein, leicht dagegen Flußsäure. Von schmelzendem KNO_3 oder $KClO_3$ wird Cr_3Si_2 — im Gegensatz zu den anderen Chromsiliciden! — nicht zersetzt, dagegen von Natriumcarbonat in Chromoxyd und Silicat verwandelt[448]).

$CrSi_2$ konnte de Chalmont[324]) im elektrischen Ofen aus Cr_2O_3, SiO_2 und Kohle erschmelzen, jedoch immer nur mit etwas Silicium verunreinigt. Nach Lebeau und Figueras bildet es sich aus siliciumreicheren Schmelzen als für die Darstellung von Cr_3Si erforderlich sind. (Bei großen Siliciummengen neben wenig Chrom bleibt neben CrSi leicht freies Silicium zurück.) $CrSi_2$ bildet lange graue metallglänzende Nadeln, die von Salzsäure und Königswasser nicht angegriffen werden, in Flußsäure aber löslich sind. Ein Präparat mit 4,7 Proz. freiem Silicium hatte die Dichte 4,39[324]).

Die Chrom-Aluminiumsilicide $Al_2Cr_4Si_6$ und $Al_2Cr_4Si_8$ sind von Manchot und Kieser[485a]) dargestellt worden.

Chromnitrid CrN wurde von Liebig[20]), der es zuerst darstellte, verkannt und für das Metall angesehen; Schrötter[33]) hat dann diesen Irrtum berichtigt. Zur Darstellung können die folgenden Verfahren dienen:

1. Anhaltendes Erhitzen von Chrommetall auf Weißglut im Stickstoffstrom unter wiederholtem Zerreiben des Produktes und Ausziehen des unveränderten Metalles mit Salzsäure (Briegleb und Geuther[131])). Die Stickstoffabsorption beginnt nach Shukow[542]) bereits bei 800°.

2. Gelindes Erhitzen von pyrophorischem Chrom (aus Amalgam, s. S. 29 u. 34) in Stickstoff, Ammoniak oder Stickoxyd*) (Férée[416])).

3. Anhaltendes wiederholtes Überleiten von Ammoniak über oxyd- und wasserfreies (zweckmäßig vorher in HCl-Gas erhitztes) Chromichlorid in der Hitze, bis alle Salmiakbildung aufgehört hat. (Geringe Mengen eines grünen

*) Als Nebenprodukt entsteht mit NO Chromioxyd.

Nebenproduktes entfernt man durch Kochen mit Zinn und Salzsäure.) (Liebig[20]), Schrötter[33]), Ufer[115])). An Stelle von Chromichlorid kann ein Gemisch von $CrCl_3$ mit NH_4Cl verwendet werden[116]).

4. Erhitzen eines Gemisches von $CrCl_3$ und NH_4Cl in Wasserstoff: $CrCl_3 + NH_4Cl \rightarrow 4HCl + CrN$; die Reaktion ist umkehrbar, weshalb HCl schnell zu entfernen ist (Ufer[116])).

5. Erhitzen von Chromichlorid mit Lithium- oder Magnesiumnitrid: $CrCl_3 + Li_3N \rightarrow CrN + 3LiCl$; $2CrCl_3 + Mg_3N_2 \rightarrow 2CrN + 3MgCl_2$. Die Reaktion verläuft unter sehr lebhafter Wärmeentwicklung (Guntz[436])).

Chromnitrid ist ein schwarzes bis braunes, amorphes Pulver, das magnetisch ist (Shukow[542]), Wedekind und Veit[543])) und bei etwa 1400° in seine Bestandteile zerfällt. Nach Baur und Voermann[480]) verläuft die Zersetzung bei 700° noch sehr langsam, meßbar geschwind jedoch schon bei 800°. Bei konstanter Temperatur war jedoch der Dissoziationsdruck nicht, wie zu erwarten, konstant, sondern stieg langsam an. Wurde z. B. bei 900° ein Druck von 180 mm hergestellt und dann auf etwa 800° abgekühlt, so sank der Druck zuerst auf etwa 100 mm und stieg sodann langsam wieder an; hieraus schlossen Baur und Voermann, daß CrN zeitlichen Änderungen unterliegt und außerdem mit Chrommetall feste Lösungen veränderlicher Zusammensetzung bildet. Diese Ansicht wurde von Shukow[542, 1179]) durch Messungen des Dissoziationsdruckes bestätigt. Henderson und Galletly[1126d]) erhielten aus Cr und Ammoniak bei 850° ein Produkt Cr_3N_2, das wohl als eine feste Lösung der beschriebenen Art zu betrachten ist. Chromnitrid vermag Ammoniak bei beginnender Rotglut zu spalten und ist demnach als Katalysator der Reaktion $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$ zu betrachten (Ufer[115])). An der Luft verbrennt es unter Erglühen bei Rotglut zu Cr_2O_3, in Sauerstoff beginnt die Verbrennung bereits bei 150° bis 200°[33]). Durch Wasserstoff wird es auch bei sehr hoher Temperatur und unter erhöhtem Druck nicht verändert[480]). Mit Chlor reagiert es in der Kälte nicht, beim Erhitzen hauptsächlich unter Bildung von $CrCl_3$ und Stickstoff; mit trockenem Chlorwasserstoff entsteht $CrCl_3$ und NH_4Cl (vgl. Darstellung 4). Von den üblichen Säuren und Alkalien wird es gar nicht angegriffen, nur Königswasser und konzentrierte Schwefelsäure lösen es bei sehr langer Einwirkung; besonders auffallend ist, daß auch schmelzendes KOH (oder Soda) unter Luftausschluß aus CrN nur sehr wenig Ammoniak entwickelt, also keine Zerlegung bewirkt. Dagegen verbrennt das Nitrid beim Glühen mit Mennige oder Kupferoxyd und wird von Hypochloriten bereits in der Kälte (unter N-Entwicklung) zu Chromat gelöst. Mit schmelzendem KNO_3 oder $KClO_3$ tritt Verpuffung ein[115]).

Chromphosphide.

Cr_2P_3 erhielten Dieckmann und Hanf[1338]) bei längerem Erhitzen von fein verteiltem Chrommetall (aus Chromamalgam) mit überschüssigem roten Phosphor auf schwache Rotglut als graues Pulver, das in Mineralsäuren unlöslich ist, von schmelzenden Alkalien leicht aufgeschlossen wird. In Wasserstoff bleibt es bei 280° unverändert, gibt aber bei 440° Phosphor ab unter Bildung von CrP.

CrP ist nach folgenden Verfahren bereitet worden: 1. Überleiten von Phosphorwasserstoff (Rose[21])) oder Phosphordampf und Wasserstoff (Granger[323])) über Chromichlorid: $CrCl_3 + PH_3 \rightarrow CrP + 3HCl$; 2. Reduk-

tion von Chromiphosphat (Berzelius[73])) oder von Cr_2O_3 und Phosphorsäure mit Kohle (Martius[117])) im Kohletiegel; 3. Überleiten von Phosphordämpfen über Kaliumchromat im Hartglasrohr und Auslaugen des Produktes mit Wasser (Martius[117])); 4. Verschmelzen von 100 Teilen Kupferphosphid (Cu_2P) mit 10 Teilen Chrom bei 45 Volt und 900 Amp. im elektrischen Ofen und Ausziehen der Schmelze mit Salpetersäure (Maronneau[345])); 5. Erhitzen von Cr_2P_3 auf 440° in Wasserstoff[1338]). Das Phosphid aus Chlorid bildet schwarze Pseudomorphosen nach diesem[21]); das im elektrischen Ofen dargestellte besteht aus mattgrauen Kristallen von der Dichte $d^{15°} = 5{,}71$[345]), die anderen Präparate sind graue, metallglänzende mehr oder weniger zusammengesinterte Pulver. Das Phosphid ist sehr schwer schmelzbar[117]), verbrennt in Sauerstoff zu Cr_2O_3, in Chlor zu $CrCl_3$ und PCl_3. In Säuren ist es fast ganz unlöslich. Beim Schmelzen mit KOH wird es in der Glühhitze unter Entwicklung von Wasserstoff (nicht PH_3) zersetzt; auf schmelzendem $KClO_3$ und KNO_3 verbrennt es lebhaft[21, 73, 117, 323]).

Chromarsenide.

Cr_2As_3 wurde von Dieckmann und Hanf[1338]) dargestellt durch langes Erhitzen von fein verteiltem Chrom (durch Austreibung des Quecksilbers aus Chromamalgam bei 500° gewonnen) mit überschüssigem Arsen im geschlossenen Rohr auf 700°. Das graue Pulver von der Dichte $d_{4°}^{22°} = 6{,}2$ ist in Mineralsäuren unlöslich, wird aber von schmelzenden Alkalien leicht zersetzt. In CO_2 geht es bei 900° unter Verlust von Arsen in Cr_2O_3 über. Erhitzt man es in Wasserstoff, so bleibt es bei 400° unverändert, bei 500° bildet sich **CrAs**, ein graues Pulver von der Dichte $d_{4°}^{16°} = 6{,}35$, das in seinen übrigen Eigenschaften der arsenreicheren Verbindung ähnlich ist[1338]).

Chromlegierungen.

In der Eisenindustrie wird das Chrom bereits seit längerer Zeit verwendet, dagegen ist die wissenschaftliche Untersuchung der Chromlegierungen und ihre allgemeinere Benutzung erst möglich geworden, seitdem das aluminothermische Chrom leicht zugänglich ist. Hier sollen nur einige neuere wichtige Angaben kurz zusammengestellt werden.

Zustandsdiagramme von Chromlegierungen.

Kupfer und Chrom sind im flüssigen Zustande nur sehr wenig mischbar[537]).

Silber und Chrom sind im flüssigen Zustande nur sehr beschränkt mischbar[537]).

Zink und Chrom vgl.[537]).

Cadmium und Chrom. Chrom löst sich nicht in flüssigem Cadmium[537]).

Quecksilber und Chrom. Die Darstellung flüssiger und fester Chromamalgame ist bereits oben (vgl. S. 29) beschrieben worden. Ein durch Elektrolyse gewonnenes festes Amalgam, das sich an der Luft wenig verändert, hatte die Zusammensetzung Hg_3Cr; wird es gepreßt, so verliert es Quecksilber und geht in ein härteres, leichter oxydierbares Amalgam HgCr über[297]).

Aluminium und Chrom sind im flüssigen Zustande nur unvollkommen mischbar; eine sehr hoch schmelzende Verbindung $AlCr_3$ ist wahrscheinlich[537]).

Zinn und Chrom mischen sich im flüssigen Zustande in beschränktem Maße; aus den Lösungen kristallisieren Mischkristalle[537]).

Blei und Chrom sind im flüssigen Zustande nur zum Teil mischbar[537]).

Antimon und Chrom liefern die Verbindungen $CrSb_2$ und CrSb, die mit Chrom Mischkristalle geben[514]).

Wismut und Chrom sind im flüssigen Zustand ganz unmischbar[514]).

Eisen und Chrom sind im flüssigen Zustande vollständig mischbar; auch im festen Zustande besteht in ziemlich hohem Grade Mischbarkeit; die Schmelzlinien schneiden sich in einem eutektischen Punkt[1399]).

Kobalt und Chrom bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, die ein Minimum des Schmelzpunktes aufweist[545b]).

Nickel und Chrom bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen mit Schmelzpunktsminimum[545f]).

Technologie der Chromlegierungen.

Eisen-Chromlegierungen können unmittelbar aus Chromeisenstein im Hochofen oder im Schachtofen (Monnartz[559c])) oder auch aluminothermisch (Goldschmidt[1360])) gewonnen werden. Dieses Ferrochrom ist der Ausgangsstoff für die Herstellung der chromhaltigen Stahlsorten, die in weitem Umfang zu verschiedenen Zwecken verwendet werden, weil sie besonderen Ansprüchen der Technik in hervorragender Weise genügen; ihre genauere Besprechung gehört in die Technologie des Eisens.

Recht vielseitig verwendbar scheinen die Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen zu sein; so sollen[1404]) Eisenlegierungen mit 6 bis 25 Proz. Cr, 20 bis 0,5 Proz. Ni und bis 1 Proz. C sich sehr widerstandsfähig gegen Korrosion zeigen, während Legierungen mit 15 bis 40 Proz. Cr, 20 bis 4 Proz. Ni und 1 Proz. C von Säuren wenig angegriffen werden.

Seit längerer Zeit praktisch bewährt hat sich eine unter dem Namen „Nichrom" im Handel befindliche Legierung, die nach Reid[1400]) die Zusammensetzung 58 bis 62 Proz. Ni, 8 bis 4 Proz. Cr, 23 bis 26 Proz. Fe, 0,5 bis 2 Proz. Mn, Zn, SiO_2 und 0,2 bis 1 Proz. C besitzt. Nichrom hat nach Angabe des Herstellers (Driver-Harris Wire Co., Harrison, New Jersey) bei 24^0 einen spezifischen Widerstand von $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm/ccm mit dem Temperaturkoeffizienten von $+ 0{,}00044$; sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 1500^0. Es wird als Widerstands- und Heizdraht in der Elektrotechnik gebraucht und zeichnet sich dadurch aus, daß es an der Luft längere Zeit auf recht hohe Temperatur (700^0 bis 800^0) erhitzt werden kann, ohne dabei erheblich oxydiert oder brüchig zu werden. Dies Verhalten scheint dadurch bedingt zu sein, daß der Draht sich mit einer festen Haut von Cr_2O_3 überzieht, die den metallischen Kern schützt.

Einen günstigen Einfluß soll ein Zusatz von Chrom[1339]) auch auf Silicium-Eisen ausüben, das dadurch bearbeitungsfähiger wird, ohne an Säurebeständigkeit zu verlieren. Vielfach empfohlen worden sind auch Legierungen, die neben Chrom vorwiegend Nickel oder Kobalt enthalten. Nach R. und F. Borchers[1304]) ist die Legierung von 30 Proz. Cr, 67,5 bis 68,5 Proz. Ni und 2,5 bis 1,5 Proz. Ag gut zu bearbeiten und beständig gegen Salpetersäure, während Parr[1305]) dieselben Eigenschaften einer Legierung von 66,6 Proz. Ni, 18 Proz. Cr, 8,5 Proz. Cu, 3,3 Proz. W, 2 Proz. Al und 1 Proz. Mn zuschreibt. Legierungen von 80 bis 67 Proz. Co und 20 bis

33 Proz. Cr hält Tammann[1340]) für den Bau von Gas- und Dampfturbinen für geeignet, und Haynes[1386]) hat gute Erfahrungen mit Kobalt-Chromlegierungen mit 10 bis 25 Proz. Cr (Stellit) gemacht, die hart und zähe und beständig gegen Oxydation sind; eine bedeutende Verbesserung sollen nach Haynes[1306]) die Kobalt-Chromlegierungen noch erfahren, wenn sie Zusätze von Wolfram oder Molybdän erhalten.

Nach Schirmeister[1362]) lassen sich die mechanischen Eigenschaften von Aluminium durch einen bis auf 4,5 Proz. steigenden Gehalt von Chrom sehr verbessern.

Literatur.

Die Literatur bis zum Jahre 1909 ist in die drei Abschnitte a) Metall, Chromoverbindungen, Chromiverbindungen, b) Chromiammine, c) Chromsäure, Chromate, Perchromate geteilt und innerhalb dieser Gruppen zeitlich geordnet; von 1910 an ist aus äußeren Gründen die Gesamtliteratur zusammengefaßt.

Metall, Chromo-, Chromiverbindungen.

1798.

1) Vauquelin, Ann. Chim. [1] **25**, 21 u. 194; Crells Ann. 1798, **1**, 162, 183 u. 276; Ann. Chim. [1] **70**, 70 (1809).

2) Mussin-Puschkin, Crells Ann. 1798, **1**, 355, 444; 1799, **1**, 3, 451; **2**, 3, 91, 179; 1800, **1**, 187.

1799.

3) Gmelin, Crells Ann. 1799, **1**, 275.

1800.

4) Tassaert, Ann. chim. **31**, 220; Crells Ann. 1800, **1**, 355.

1801.

5) Mussin-Puschkin, Crells Ann. 1801, **2**, 267.

1805.

6) Richter, N. Gegenst. d. Chem. **10**, 30; **11**, 37; Gehlens Ann. **5**, 351.

1818.

7) Trommsdorff, N. Journ. Pharm. **2**, 1, 366.

1820.

8) Lassaigne, Ann. Chim. Phys. [2[**14**, 299.

1824.

9) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 34 u. 201.

10) Moser, Chem. Abhandlg. über das Chrom, Wien 1824.

1827.

11) Maus, Pogg. Ann. **9**, 127; **11**, 83.

12) Wöhler, Pogg. Ann. **10**, 46.

13) Rose, Pogg. Ann. **9**, 40.

1828.

14) Frick, Pogg. Ann. **13**, 494.

15) Hayes, Amer. Journ. Sci. (Sill.) **14**, 136; **20**, 409 (1831).

16) Fischer, Arch. d. ges. Naturw. **14**, 164; **16**, 212 (1829).

17) Köchlin, Bull. scient. mathém. 1828, S. 132.

1831.

18) Turner, Phil. Mag. **9**, 161; Schweigg. J. **62**, 444.

1832.

19) Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. **24**, 171.

20) Liebig, Pogg. Ann. **21**, 358.

21) Rose, Pogg. Ann. **24**, 333.

22) Berthier, Ann. Chim. Phys. [2] **50**, 370.

1834.

23) Wöhler, Pogg. Ann. **33**, 341.

24) Rose, Pogg. Ann. **33**, 344.

1835.
25) Berlin, Berzelius Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. IV, 747.
1836.
26) Talbot, Arch. Pharm. [2] **5**, 141.
1837.
27) Rose, Pogg. Ann. **42**, 541.
1838.
28) Rose, Pogg. Ann. **45**, 183.
1840.
29) Fellenberg, Pogg. Ann. **50**, 77.
30) Mitscherlich, Ges. Werke S. 427, 454, 485.
1841.
31) Schrötter, Pogg. Ann. **53**, 513.
32) Harten, Ann. Chem. **37**, 349.
33) Schrötter, Ann. Chem. **37**, 148.
1842.
34) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 87.
35) Hertwig, Pogg. Ann. **56**, 95.
36) Warington, Phil. Mag. **21**, 202.
37) Croft, Phil. Mag. **21**, 197.
1843.
38) Moberg, Diss.: De chloreto chromico (Helsingfors); J. prakt. Chem. **29**, 175.
39) Loewel, J. Pharm. [3] **4**, 424.
40) Barreswil, J. Pharm. [3] **4**, 431.
41) Berzelius, Jahresber. **25**, 307.
42) Boettger, J. prakt. Chem. **30**, 265.
43) Berthier, Ann. chim. phys. [3] **7**, 77.
44) Berlin, K. Vetensk. Akad. Handl. 1843; Berzelius Lehrb. 5. Aufl., III, 1086.
45) Malaguti, Compt. rend. **16**, 456.
46) Loewel, Compt. rend. **16**, 862.
1844.
47) Berzelius, Ann. Chem. **49**, 247.
48) Péligot, a) Compt. rend. **19**, 609; b) **19**, 734; c) Ann. chim. phys. [3] **12**, 528.
49) Berzelius, Oefvers. af Sv. Akad. Förh. 1844, S. 206.
50) Frémy, Ann. chim. phys. [3] **12**, 361.
51) Schaffner, Ann. Chem. **51**, 169.
52) Frémy, Ann. chim. phys. [3] **12**, 458.
53) Kopp, Compt. rend. **18**, 1156.
54) Muspratt, Ann. Chem. **50**, 259.
55) Krüger, Pogg. Ann. **61**, 218.
56) Berzelius, Pogg. Ann. **61**, 1.
1845.
57) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **14**, 251.
58) Péligot, Ann. chim. phys. [3] **14**, 240.
59) Loewel, Ann. chim. phys. [3] **14**, 246, 344.
60) Péligot, Compt. rend. **21**, 24.
61) Loewel, J. Pharm. [3] **7**, 323, 401, 424.
62) Loewel, J. Pharm. [3] **4**, 321, 401; Ann. chim. phys. [3] **40**, 313 (1855).
63) Rees Reece, Compt. rend. **21**, 1116.
1846.
64) Barian, Rev. scient. **20**, 425; Ann. Chem. **60**, 203.
65) Schweitzer, J. prakt. Chem. [1] **39**, 259.
66) Rammelsberg, Pogg. Ann. **68**, 383.
67) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **16**, 196.
1847.
68) Jaquelain, Compt. rend. **24**, 679.
69) Faraday, Pogg. Ann. **70**, 33.
70) Lefort, Compt. rend. **27**, 269.
1848.
71) Moberg, a) J. prakt. Chem. **43**, 114; b) ebenda **44**, 322.

72) Böckmann, Gmelins Handb. (1848) IV, 335.
73) Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. II, 315.
74) Frémy, Ann. chim. phys. [3] **23**, 388.
75) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **22**, 21.
76) Traube, Ann. Chem. **66**, 98.
77) Traube, Ann. Chem. **66**, 87, 168.
78) Schwarzenberg, Ann. Chem. **65**, 149.
79) Maddrell, Mem. chem. soc. **3**, 273.
80) Persoz, Ann. Chem. **65**, 170.

1849.

81) Danson, Quart. J. chem. soc. **2**, 205.
82) Heidinger, Pogg. Ann. **76**, 107.

1850.

83) Lefort, Compt. rend. **30**, 416; J. Pharm. [3] **18**, 27.
84) Blake, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **10**, 352.
85) Ordway, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **9**, 30.

1851.

86) Gentele, Oefvers. Vetensk. Akad. Förh. 1851, S. 123; Jahresber. 1851, S. 351.
87) Ebelmen, Mém. prés. par des div. sav. **13**, 532; Ann. chim. phys. [3] **33**, 44.
88) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **33**, 9.

1853.

89) Ashby, Phil. Mag. [4] **6**, 77.

1854.

90) Bunsen, Pogg. Ann. **91**, 619.
91) Loewel, Ann. chim phys. [3] **40**, 42.
92) Northcote u. Church, J. chem. soc. **6**, 54.
93) Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 351.
94) Rammelsberg, Pogg. Ann. **93**, 24.
95) Schabus, Jahresber. 1854, S. 392.

1855.

96) Berthemot, Ann. chim. phys. [3] **44**, 383.

1856.

97) Deville, Ann. chim. phys. [3] **46**, 182.
98) Deville, Compt. rend. **43**, 970; Ann. chim. phys. [3] **49**, 79.
99) Chancel, Compt. rend. **43**, 927.
100) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **48**, 502.

1857.

101) Frémy, Compt. rend. **44**, 633.
102) Deville, Compt. rend. **44**, 676.

1858.

103) Ordway, Amer. J. Sci. (Sill.) [2] **26**, 202.
104) Frémy, Compt. rend. **47**, 883.
105) Guignet, Rép. chim. pur. **1**, 198; Jahresber. 1859, S. 761.
106) Schiff, Ann. Chem. **106**, 114.
107) Miller, Phil. Mag. [4] **16**, 293.
108) Schiff, Ann. Chem. **107**, 81; **124**, 167 (1862).
109) Dowling u. Plunkett, Chem. Gazette 1858, S. 220; Jahresber. 1858, S. 164.
110) Wallach, Chem. Gazette 1858, S. 410.

1859.

111) Wöhler, Ann. Chem. **111**, 230.
112) Ufer, Ann. Chem. **112**, 302.
113) Wöhler u. Bauck, Ann. Chem. **111**, 383.
114) Schröder, Pogg. Ann. **106**, 226.
115) Ufer, Ann. Chem. **112**, 281.
116) Uhrlaub, Diss. Göttingen.
117) Martius, Ann. Chem. **109**, 83.
118) Deville u. Debray, Ann. chim. phys. [3] **56**, 408.

1860.

119) Wohlwill, Ann. Chem. **114**, 169.

1861.

120) Bolley, Quart. J. chem. soc. **13**, 333.
121) Siewert, Z. f. ges. Naturw. **18**, 244; Jahresber. 1861, S. 243.
122) Weber, Pogg. Ann. **112**, 619.
123) Persoz, Compt. rend. **53**, 69.
124) Geuther, Ann. Chem. **118**, 66.
125) Phipson, Chem. News **4**, 125.
126) Mitscherlich, J. prakt. Chem. **83**, 477.

1862.

127) Vincent, Phil. Mag. [4] **24**, 328.
128) Schiff, Ann. Chem. **124**, 168.
129) Graham, Phil. Mag. [4] **23**, 204, 290, 368; Ann. Chem. **121**, 1.
130) Elliot, Diss. Göttingen.
131) Briegleb u. Geuther, Ann. Chem. **123**, 239.
132) Parkman, Amer. Journ. Sci. (Sill.) [2] **34**, 321.

1863.

133) Ramon de Luna, Ann. chim. phys. [3] **68**, 183.
134) Schafarik, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **47**, 256.
135) Siewert, Ann. Chem. **126**, 86.
136) Plessy, Dingl. polyt. J. **167**, 397.
137) Schiff, Ann. Chem. **125**, 145.

1864.

138) Kopp, Ann. Chem. Suppl. **3**, 294.
139) Kaiser, Ann. Chem. Suppl. **3**, 163.
140) Stridsberg, Oefvers. Akad. Förh. **20**, 461.

1865.

141) Willm, Ann. chim. phys. [4] **5**, 5.

1866.

142) Roussin, J. Pharm. [4] **3**, 413.
143) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] **9**, 401.
144) Kletzinsky, Mitt. a. d. rein. u. angew. Chem. Wien 1865; Z. Chem. 1866, S. 127; Jahresber. 1866, S. 208.
145) Clasen, Z. Chem. 1865, S. 102; J. prakt. Chem. **96**, 351 (1865).
146) Otto, Ann. Chem. **142**, 102.
147) Müller, Pogg. Ann. **127**, 404. [1866, S. 273.
148) Dietrich, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1866, S. 549; Techn. Jahresber.
149) v. Hauer, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **53**, 2, 221.

1867.

150) Roesler, Ann. Chem. **141**, 185.
151) Parkinson, J. chem. soc. [2] **5**, 309.
152) Carstanjen, J. prakt. Chem. **102**, 65.

1868.

153) Loughlin, Amer. J. sci. (Sill.) [2] **45**, 131.
154) Casthelaz u. Leune, Bull. soc. chim. [2] **10**, 170.
155) Storer, Amer. J. sci. (Sill.) [2] **45**, 190.
156) Schützenberger, Compt. rend. **66**, 814.

1869.

157) Clouet, Dingl. polyt. J. **193**, 33.
158) Sidot, Compt. rend. **69**, 201.
159) Nichols, Amer. J. sci. (Sill.) [2] **47**, 16.

1870.

160) Bohlig, Z. analyt. Chem, **9**, 357.

1871.

161) Zettnow, Pogg. Ann. **143**, 477.

1872.

162) Hargreaves u. Robinson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 1064.
163) Walz, Chem. News **26**, 245.
164) Stiassny, Dingl. polyt. J. **202**, 191.

165) Favre u. Valson, Compt. rend. **74**, 1016, 1165; **75**, 798, 925, 1000.
166) Vierordt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 35.
167) Franz, J. prakt. Chem. [2] **5**, 289.
168) Hartley, Proc. Roy. Soc. **21**, 499.

1873.

169) Cronander, Upsala Univ. Årsskr. 1873.
170) v. Gerichten, Ann. Chem. **168**, 223. [**9**, 1559.
171) Pettersson, Acta reg. soc. sc. Upsal. 1873 u. 1876; Ber. Dtsch. Chem. Ges.
172) Favre u. Valson, Compt. rend. **77**, 579.
173) Lielegg, Dingl. polyt. J. **207**, 321.
174) Kämmerer, Z. analyt. Chem. **12**, 375.

1874.

175) Berglund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 470.
176) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **79**, 1491; **80**, 764.
177) Köthe, Dingl. polyt. J. **214**, 59.

1875.

178) Nilson, Acta. reg. soc. scient. Upsal. Ser. III, 1875; Bull. soc. chim. [2] **23**, 494.
179) Bunsen, Pogg. Ann. **155**, 230.
180) Sprung, Arch. sc. phys. nat. [2] **53**, 112.

1876.

181) Smith, Amer. J. sci. (Sill.) **12**; 107.
182) Ebell, Dingl. polyt. J. **220**, 64.
183) Pettersson, Act. soc. sc. Upsal. [3] **9**; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1559.
184) Wernicke, Pogg. Ann. **159**, 576.

1877.

185) Christomanos, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 343.
186) Clarke, Amer. J. Sci. (Sill.) [3] **14**, 281.
187) Gerber, Bull. soc. chim. **27**, 433.
188) Violi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 293.
189) Meyeringh, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1946.
190) Schumann, Ann. Chem. **187**, 305.
191) Etard, Compt. rend. **84**, 1089; **86**, 1399 (1878).

1878.

192) Dupuy, Bull. soc. chim. [2] **30**, 569.
193) Vogel, Berl. Akad. Ber. 1878, S. 412.
194) Klocke, Z. Kryst. **2**, 126.

1879.

195) Moissan, Compt. rend. **88**, 180.
196) Lösekann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 56.
197) Etard, Bull. soc. chim. [2] **31**, 200.

1880.

198) Moissan, Compt. rend. **90**, 817.
199) Nilson u. Pettersson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1459.
200) Moissan, Compt. rend. **90**, 1357; Bull. soc. chim. [2] **34**, 70; Ann. chim. phys. [5] **21**, 199.
201) Gröger, Sitzungsber. Wien. Akad. **81**, 531.
202) Polis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 360.

1881.

203) Varenne, Compt. rend. **93**, 727.
204) Moissan, a) Compt. rend. **92**, 792; b) **92**, 1051; c) **93**, 1079; Zusammenfassung: d) Ann. chim. phys. [5] **25**, 401 (1882).
205) Gröger, Wiener Monatsh. **2**, 266; Sitzungsber. Wien. Akad. **83**, 749.
206) Clarke u. Kebler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 36.
207) Clarke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 1640.
208) Doyer van Cleeff, J. prakt. Chem. [2] **23**, 58, 69.

1882.

209) Descamps, Ann. chim. phys. [5] **24**, 178.
210) Zimmermann, Ann. Chem. **213**, 325.

211) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2[**25**, 415.
212) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 190.
213) Cross u. Higgins, J. chem. soc. **41**, 113.
214) Carnot, Compt. rend. **94**, 1313.
215) Reinitzer, Monatsh. f. Chem.. **3**, 257.

1883.

216) Godefroy, Bull. soc. chim. [2] **40**, 170.
217) Haushofer, Z. Kryst. **7**, 263.
218) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. **96**, 849.
219) Wallroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 3059.

1884.

220) Moissan, Le chrome et ses composés (aus: Encyclopédie chimique).
221) Grabfield, Amer. Chem. J. **5**, 240.
222) Baubigny, Compt. rend. **98**, 100.
223) Spring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1256 (1882) u. **17**, 410.
224) Tilden, J. chem. soc. **45**, 409.

1885.

225) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **31**, 163.
226) Godefroy, Compt. rend. **100**, 105.
227) Quincke, Wied. Ann. **24**, 395. [**101**, 156.
228) Soret, Arch. sci. phys. nat. [3] **13**, 5; **20**, 517 (1888); Compt. rend. **99**, 867;
229) Gladstone, Phil. Mag. [5] **20**, 162.
230) Bloxam, Chem. News **52**, 194.

1886.

231) Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 896.
232) E. A. Werner, J. chem. soc. **51**, 383; **53**, 404, 602.

1887.

233) Recoura, Compt. rend. **100**, 1227; Ann. chim. phys. [6] **10**, 1.
234) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **35**, 161.
235) Demarçay, Compt. rend. **104**, 111.
236) Quantin, Compt. rend. **104**, 123.
237) Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2] **47**, 303.
238) Bender, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 726.
239) Fabre, Compt. rend. **105**, 114.
240) Beckenkamp, Z. Kryst. **12**, 419.
241) Gerlach, Z. analyt. Chem. **26**, 503.
242) Bothamley, J. chem. soc. **53**, 159.
243) Wiedemann, Wied. Ann. **32**, 452.

1888.

244) V. u. C. Rouff, Chem. Centralbl. 1888 S. 881; Jahresber. 1888 S. 2630.
245) Nilson u. Pettersson, Compt. rend. **107**, 529.
246) Koepp u. Co., Chem. Centralbl. 1888 S. 877, 1432.
247) Neumann, Ann. Chem. **244**, 336.
248) Walden, Z. phys. Chem. **2**, 49.
249) van Bemmelen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **7**, 37.
250) Petersen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 3257.
251) Strüver, Mem. R. Accad. d. Lincei [4] **5**, 519; Z. Kryst. **19**, 207.
252) Röhrig, J. prakt. Chem. [2] **37**, 217.
253) Klüß, Ann. Chem. **246**, 189.
254) Lescoeur u. Mathurin, Bull soc. chim. [2] **50**.
255) Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 3045.
256) Müller-Erzbach, Z. phys. Chem. **2**, 545.

1889.

257) Jaeger u. Krüß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2028.
258) Petersen, J. prakt. Chem. [2] **40**, 52.
259) Petersen, Z. phys. Chem. **4**, 384.
260) Vosmaer, Z. analyt. Chem. **28**, 324.
261) Gattermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 197.

262) Viard, Compt. rend. **109**, 142; **112**, 1003 (1891).
263) Gautier u. Hallopeau, Compt. rend. **108**, 1111.
264) Johnson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 978.
265) Beilstein u. Bläse, Bull. Acad. sc. St. Petersburg. N. S. **1**, 97, 201; Chem. Centralbl. 1889, I, 803; 1890, I, 350.

1890.

266) Glatzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 3127.
267) Placet u. Bonnet, Engl. Pat. 19344 (1890); 22854, 22855, 22856 (1891); 6751 (1892); D.R.P. 66099; Amer. Pat. 526114.
268) Prud'homme, Mon. scient. [4] **4**, 804; Chem. Centralbl. 1890, I, 668.
269) Fabris, Gazz. chim. **20**, 582.
270) Recoura, Compt. rend. **110**, 1029, 1193.
271) Kistiakowski, Z. phys. Chem. **6**, 97.
271a) Sternberg u. Deutsch, D.R.P. 69704.

1891.

272) Evans, Z. angew. Chem. 1891, 18.
273) Meinecke, Ann. Chem. **261**, 341.

1892.

274) Placet, Compt. rend. **115**, 945.
275) Speransky, J. russ. phys. chem. Ges. **24**, 304.
276) Marchetti, Gazz. chim. ital. **22**, 375.
277) Moissan, Compt. rend. **115**, 1034.
278) Péchard u. Baubigny, Compt. rend. **115**, 604.
279) Lefèvre, Compt. rend. **111**, 36; Ann. chim. phys. [6] **27**, 45.

1893.

280) Moissan, a) Compt. rend. **116**, 349; b) **119**, 185; vgl. auch „Der elektrische Ofen" 1897, S. 196.
281) Krupp, D. R. P. 81225.
282) Prinz, Compt. rend. **116**, 392.
283) Poulenc, Compt. rend. **116**, 253.
284) Lapraik, J. prakt. Chem. [2] **47**, 305.
285) Kreps, Diss. Berlin.
286) Seubert u. Elten, Z. anorg. Chem. **4**, 76.
287) Klobb, Bull. soc. chim. [3] **9**, 663; Compt. rend. **117**, 311.
288) Kehrmann u. Pickersgill, Z. anorg. Chem. **4**, 135. [[2] **11**, 259.
289) Magnanini, Atti R. Accad. dei Lincei [5] **2**, II, 17; Mem. R. Accad. Sc. Modena
290) v. Helmolt, Z. anorg. Chem. **3**, 125.
291) Scheffer, Bull. soc. ind. Mulhouse **63**, 97.

1894.

292) Vautin, Engl. Pat. 8306.
293) Monti, Accad. Real. sc. Torino 1894/95, **30**; Z. anorg. Chem. **12**, 75.
294) Reichard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1028.
295) Häußermann, J. prakt. Chem. [2] **50**, 383.

1895.

296) Goldschmidt, D.R.P. 112586.
297) Férée, Compt. rend. **121**, 822.
298) Piccini, Z. anorg. Chem. **8**, 115.
299) Wells u. Boltwood, Z. anorg. Chem. **10**, 181.
300) Magnanini, Gazz. chim. ital. **25**, II, 373.
301) Recoura, Compt. rend. **120**, 1335.
302) Moissan, Ann. phys. chim. [7] **4**, 136.
303) Benneville, J. Amer. Chem. Soc. **17**, 791.
304) Moissan, Compt. rend. **121**, 621.
305) Traube, Z. anorg. Chem. **8**, 35.
306) Recoura, Ann. chim. phys. [7] **4**, 494; Bull. soc. chim. [3] **7**, 200 (1892); Zusammenfassung zahlreicher Mitteilungen aus Compt. rend.
307) Hamburger, Ann. Phys. [2] **56**, 173.

1896.

308) Vautin, Engl. Pat. 16685.

309) Aschermann, D.R.P. 93744 u. 94405.
310) Baugé, a) Compt. rend. **122**, 474; b) **125**, 1177 (1897); c) **126**, 1566 (1898); Bull. soc. chim. [3] **19**, 552; d) [Zusammenfassung von a, b, c] Ann. chim. phys. [7] **19**, 158 (1900).
311) Mourlot, Compt. rend. **121**, 943.
312) Ferrand, Compt. rend. **122**, 886.
313) Rölcke, Diss. Berlin.
314) Speransky, J. russ. chem. Ges. [4] **28**, 329; Ref. Z. phys. Chem. **23**, 556.
315) Patten, Amer. Chem. J. **18**, 608.
316) Whitney, a) Z. phys. Chem. **20**, 40; b) J. Amer. chem. soc. **21**, 1075 (1899).
317) Dougal, Chem. News **74**, 278.
318) Calvert u. Evan, Chem. News **74**, 121.
319) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **11**, 196, 225.
319a) Cotton, Ann. chim. phys. [7] **8**, 347.

1897.

320) Dufau, Ann. chim. phys. [7] **12**, 257.
321) Schneider, J. prakt. Chem. [2] **56**, 401; **57**, 208 (1898).
322) Kahlbaum, Phys. Ztschr. **1**, 63.
323) Granger, Compt. rend. **124**, 190.
324) de Chalmont, Amer. Chem. J. **19**, 69.
325) Soret, Boul, Dumont, Arch. sci. phys. nat. [4] **3**, 376.
326) Jones u. Mackay, Amer. Chem. J. **19**, 83.
327) Doyer van Cleeff, Maandbl. Natuurw. **21**, 34.
328) Tarugi, Gazz. chim. ital. 1897, II, 166; Ref. Z. anorg. Chem. **17**, 154.

1898.

329) Goldschmidt, Z. Elektrochem. **4**, 494; **6**, 53 (1900); D.R.P. 96317.
330) Electro-Metallurgical Comp. Lim., D.R.P. 105847; Möller u. Street, Engl. Pat. 18743.
331) Hittorf, Z. phys. Chem. **25**, 729.
332) Peters, a) Z. phys. Chem. **26**, 216; b) Pharm. Centralbl. **39**, 695.
333) Berthelot, Compt. rend. **127**, 24; Ann. chim. phys. [7] **15**, 289.
334) Baugé, Compt. rend. **127**, 551.
335) Zettel, Compt. rend. **126**, 833.
336) Recoura, Bull. soc. chim. [3] **19**, 160.
337) Recoura, Bull. soc. chim. [3] **17**, 934.
338) Venable u. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **20**, 484.
338a) Coupin, Compt. rend. **127**, 977.
338b) Königsberger, Wied. Ann. **66**, 698; Ann. Phys. [4] **6**, 506 (1901).

1899.

339) Hittorf, Z. phys. Chem. **30**, 481.
340) Chesneau, Compt. rend. **129**, 100.
341) Boehringer u. Söhne, D.R.P. 115463.
342) Rohland, Z. anorg. Chem. **21**, 37.
343) Werner, Z. anorg. Chem. **19**, 176.
344) Cioci, Z. anorg. Chem. **19**, 314.
345) Maronneau, Compt. rend. **130**, 656.
346) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **21**, 8.
347) Urbain u. Debierne, Compt. rend. **129**, 302.
348) Recoura, Compt. rend. **129**, 158, 208, 288.
349) Meyer u. Best, Z. anorg. Chem. **22**, 192.
349a) St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236.
349b) Jaeger u. Meyer, Wied. Ann. **67**, 427 u. 707.

1900.

390) Cowper Coles, Chem. News **81**, 16.
391) Hittorf, Z. phys. Chem. **34**, 385.
392) Michéli, Arch. sci. phys. nat. **10**, 117.
393) Ostwald, Z. phys. Chem. **35**, 33, 204.
394) Manchot u. Herzog, a) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1742; b) Z. anorg. Chem. **27**, 431.

395) Laurent, Compt. rend. **131**, 111.
396) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **24**, 284.
397) Street, D.R.P. 109824.
398) Pagel, Compt. rend. **130**, 1030.
399) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **23**, 65.
400) Baudran, Ann. chim. phys. [7] **19**, 536.
401) Morgan u. Duff, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 331.
401a) Demarçay, Compt. rend. **130**, 91.
401b) Rydberg, Z. phys. Chem. **33**, 353.

1901.

402) Férée, Bull. soc. chim. [3] **25**, 617.
403) Neumann, Z. Elektrochem. **7**, 656.
404) Luther, Z. phys. Chem. **36**, 386.
405) Brauer, Z. phys. Chem. **38**, 441.
406) Mazzucchelli, Gazz. chim. ital. **31**, II, 371.
407) Drucker, Z. phys. Chem. **36**, 173.
408) Koppel, Z. anorg. Chem. **28**, 461.
409) Werner u. Gubser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1579; Gubser, Diss. Zürich 1900.
410) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2559.
411) Dufet, Bull. soc. franç. Min. **24**, 121.
412) Rosenheim u. Cohn, Z. anorg. Chem. **27**, 293; Cohn, Diss. Berlin 1901.
413) Hantzsch u. Vagt, Z. phys. Chem. **38**, 734.
414) Férée, Bull. soc. chim. [3] **25**, 620.
415) Herz, Z. anorg. Chem. **28**, 344.
416) Férée, Bull. soc. chim. [3] **25**, 618.
417) Saget, Mon. scient. [4] **15**, II, 764.
418) Locke, Amer. Chem. J. **26**, 166.
419) Ferrero, Nuovo Cimento [5] **1**, 285.
420) Hollmann, Z. phys. Chem. **37**, 202.
421) Rosenheim u. Cohn, Z. anorg. Chem. **28**, 337.
422) Eberle, D.R.P. 119042.
423) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **24**, 86.

1902.

424) Döring, J. prakt. Chem. [2] **66**, 65.
425) Le Blanc, Darst. d. Chroms u. s. Verb. mit Hilfe d. elektr. Stromes, Halle, W. Knapp, 1902.
426) Adler, Diss. Zürich.
427) Lewis, Chem. News **86**, 13.
428) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **27**, 666, 689.
429) Werner, Ann. Chem. **322**, 340.
430) Fischer u. Benzian, Chemikerztg. **26**, 49.
431) Antoni u. Paoli, Gazz. chim. ital. **32**, I, 518.
432) Fischer u. Herz, Z. anorg. Chem. **31**, 352.
433) Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 4431.
434) Weise, D.R.P. 134103.
435) Ditte, Compt. rend. **134**, 336.
436) Guntz, Compt. rend. **135**, 738.
437) Tucker u. Moody, J. chem. soc. **81**, 14.
438) Dewar, Chem. News **85**, 277.
439) Recoura, Compt. rend. **135**, 163.
440) Duboin, Compt. rend. **134**, 840.

1903.

441) Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. **325**, 125.
442) Rohland, Z. anorg. Chem. **29**, 159.
443) Weinland u. Feige, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 244.
444) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **36**, 349.
445) Müller, Bull. soc. chim. [3] **29**, 27.
446) Kremann, Z. anorg. Chem. **33**, 87.

447) Moissan u. Kouznetzow, Compt. rend. **137**, 292.
448) Lebeau u. Figueras, Compt. rend. **136**, 1329; Bull. soc. chim. [3] **29**, 799.
449) Richards u. Bonnet, Z. phys. Chem. **47**, 29; Proc. Amer. Acad. **39**, 26.
450) Howe, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 444.
451) Jorissen u. Reicher, Z. Farben- u. Textilind. **2**, 431.

1904.

452) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr. Akad. 1904, S. 201.
453) Bernoulli, Diss. München.
454) Bernoulli, Phys. Ztschr. **5**, 632.
455) W. Müller, Z. phys. Chem. **48**, 577; Z. Elektrochem. **10**, 518.
456) Sackur, Z. Elektrochem. **10**, 841; Chem.-Ztg. **28**, 954.
457) Hoskins, D.R.P. 168412.
458) Kohlschütter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3053.
459) Baugé, Compt. rend. **138**, 1217; Bull. soc. chim. [3] **31**, 779.
460) Higley, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 613.
461) Weinland u. Koch, Z. anorg. Chem. **39**, 296.
462) Fischer, Z. anorg. Chem. **40**, 39.
463) Guertler, Z. anorg. Chem. **40**, 226.
464) Eder u. Valenta, Beitr. z. Photochem. u. Spektralanalyse I, S. 104.
465) Bach, D.R.P. 154750 u. 158268.
466) Milbauer, Z. anorg. Chem. **42**, 442.
467) Jones u. Getman, Z. phys. Chem. **49**, 426, 446.
468) Schiff, Z. anorg. Chem. **43**, 304.
469) Sell, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, V, 388.
470) E. A. Werner, J. chem. soc. **85**, 1438.
471) Hall, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1235.
471a) Matignon u. Bourion, Compt. rend. **138**, 760; Bourion, Compt. rend. **148**, 170.

1905.

472) C. Goldschmidt, Chemiker-Ztg. **29**, 56.
473) Carveth u. Mott, J. Phys. Chem. **9**, 231.
474) Carveth u. Curry, J. Phys. Chem. **9**, 353.
475) Laemmel, Ann. Phys. [4] **16**, 551.
476) Mazzucchelli, Gazz. chim. ital. **35** I, 417; Ref. Z. Elektrochem. **11**, 882.
477) Koppel, Z. anorg. Chem. **45**, 359.
478) Jones u. Bassett, Amer. Chem. J. **34**, 290.
479) Bakhuis-Roozeboom u. Aten, Z. phys. Chem. **53**, 449.
480) Baur u. Voermann, Z. phys. Chem. **52**, 473.
481) Colson, Compt. rend. **140**, 42, 372, 1451; **141**, 119, 331, 1024; **142**, 402 (1906); **144**, 79, 206, 325, 637 (1907); **145**, 250 (1907). Zusammengefaßt in Bull. soc. chim. [4] **1**, 438, 889 (1907); **3**, 90 (1908), sowie in Ann. chim. phys. [8] **12**, 433 (1907).
482) Cameron, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **25**, 722.
483) Müller, Z. anorg. Chem. **43**, 322.
484) Weinland u. Fridrich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3784.
485) Vigouroux, Compt. rend. **141**, 722; Bull. soc. chim. [4] **1**, 10.
485a) Manchot und Kieser, Ann. Chem. **337**, 353; **342**, 356.

1906.

486) Dony-Hénault, Z. Elektrochem. **12**, 329.
487) Forch u. Nordmeyer, Ann. Phys. [4] **20**, 423.
488) Moissan, Compt. rend. **142**, 425.
489) Döring, J. prakt. Chem. [2] **73**, 393.
490) Burger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4068.
491) Sand u. Burger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1771.
492) Bjerrum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1597.
493) Olie, Z. anorg. Chem. **51**, 29.
494) Olie, Z. anorg. Chem. **52**, 48.
495) Olie, Z. anorg. Chem. **52**, 62.
496) Olie, Z. anorg. Chem. **53**, 268.
497) Werner u. Huber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 329.

498) Werner u. Gubser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1823.
499) Jost, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4327.
500) Lamb, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 1710.
501) Binet de Jassonneix, Compt. rend. **143**, 897.
502) Binet de Jassonneix, Compt. rend. **143**, 1149; Ann. chim. phys. [8] **47**, 145.
503) Koppel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3738.
504) Weinland u. Krebs, Z. anorg. Chem. **49**, 157.
505) Weinland u. Krebs, Z. anorg. Chem. **48**, 251.
506) Weinland u. Fiederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4042.
507) Manchot u. Kraus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3512.
508) Weyberg, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1906, 645; Chem. Centralbl. 1906, II, 1659.
509) Cruser u. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 1132.
510) E. A. Werner, Proc. Chem. Soc. **22**, 257.
510a) Olie jr., Chem. Weekbl. **3**, 662; Chem. Centralbl. 1906, II, 1755.

1907.

511) Treitschke u. Tammann, Z. anorg. Chem. **55**, 402.
512) Goldschmidt, D.R.P. 175885.
513) Nordmeyer u. Bernoulli, Ber. Dtsch. Phys. Ges. **5**, 175.
514) Williams, Z. anorg. Chem. **55**, 1.
515) Binet de Jassonneix, Compt. rend. **144**, 915.
516) Bjerrum, Z. phys. Chem. **59**, 336.
517) Bjerrum, Z. phys. Chem. **59**, 581.
518) Bjerrum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2915.
519) Bjerrum, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2917.
520) Weinland u. Schumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3767.
521) Wedekind u. Fetzer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 297.
522) Cohen, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 1194.
523) Nicolardot, Compt. rend. **145**, 1338.
524) Weinland u. Fiederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2090.
525) Vigouroux, Compt. rend. **144**, 83.
526) Bourion, Compt. rend. **145**, 243.
527) Weinland u. Schumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3091.
527a) Goldschmidt, D.R.P. 187457.

1908.

528) Denham, J. Chem. Soc. **93**, 41.
529) Denham, Z. anorg. Chem. **57**, 361.
530) Weinland u. Schumann, Z. anorg. Chem. **58**, 176.
531) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3447.
532) Weinland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3236.
533) Richards, Z. phys. Chem. **61**, 183.
534) Fredenhagen, Z. phys. Chem. **63**, 1.
535) Jabłczyński, Anz. Akad. Wiss. Krak. 1908, S. 398; Krak. Ak. **48** A, 75; Z. phys. Chem. **64**, 748.
536) Werner u. Costachescu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 4242.
537) Hindrichs, Z. anorg. Chem. **59**, 414.
538) Burgess, Bull. Bur. Stand. **3**, 345 (1907); Chem. Centralbl. 1908, I, 341.
539) L. Wöhler u. Becker, Z. angew. Chem. **21**, 1600.
540) L. Wöhler, W. Plüddemann, P. Wöhler, Z. phys. Chem. **62**, 641.
541) L. Wöhler u. P. Wöhler, Z. phys. Chem. **62**, 440.
542) Shukow, J. Russ. Phys. Ges. **40**, 457; Chem. Centralbl. 1908, II, 484.
543) Wedekind u. Veit, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3769.
544) Sand u. Grammling, Z. phys. Chem. **62**, 1, 28.
545) Jones u. Jacobson, Amer. Chem. J. **40**, 355.
545a) Skrabal, Z. Elektrochem. **14**, 529.
545b) Lewkonja, Z. anorg. Chem. **59**, 293.
545c) Mixter, Amer. J. of Sci. (Sill.) [4] **26**, 125.
545d) Weyberg, Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1908, S. 519.
545e) Maas u. Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3374.

545f) Voß, Z. anorg. Chem. **57**, 58.

1909.

546) Ephraim u. Barteczko, Z. anorg. Chem. **61**, 238. [1, 260.
547) H. W. Fischer, Habilitationsschrift Breslau (1908); Chem. Centralbl. 1909,
548) Alvarez, Z. Elektrochem. **15**, 143.
549) Bjerrum, Z. anorg. Chem. **63**, 140.
550) Bjerrum u. Hansen, Z. anorg. Chem. **63**, 151.
551) Greenwood, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **82**, 396.
552) Charpy, Compt. rend. **148**, 560.
553) Rich, Proc. Chem. Soc. **24**, 215.
554) Jovitschitsch, Wien. Monatsh. **30**, 47.
555) Woudstra, Chem. Weekbl. **6**, 375; Kolloid-Z. **5**, 33.
556) Weinland u. Dinkelacker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2997.
557) Weinland u. Gußmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3881.
558) Jaffe, Diss. Berlin; Byk u. Jaffe, Z. phys. Chem. **68**, 323.
559) du Bois u. Elias, Ann. Phys. [4] **27**, 233.
559a) W. Peters, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4826.
559b) Wirt Tassin, Chem. Centralbl. 1909, II, 1895.
559c) Monnartz, Metallurgie **6**, 160.

Chromiammine.

1858.

560) Frémy, Compt. rend. **47**, 883.

1861.

561) Morland, Quart. J. Chem. Soc. **13**, 252.

1862.

562) Cleve, J. prakt. Chem. **86**, 47; Oefvers. K. Vetensk. Ak. Förh. 1861, S. 163; K. Vetensk. Ak. Handl. **6**, Nr. 4 (1865).

1863.

563) Reinecke, Ann. Chem. **126**, 113.

1878.

564) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **18**, 248.

1879.

565) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **20**, 105.

1881.

566) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **23**, 26.
567) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **23**, 54.
568) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **24**, 74; Bull. soc. chim. **36**, 313, 316.

1882.

569) Sell, Proc. Roy. Soc. **33**, 267.
570) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **25**, 83.
571) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **25**, 321.
572) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **25**, 398.

1884.

573) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **29**, 409.
574) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **30**, 1.

1885.

575) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **31**, 80, 91.

1889.

576) Sell, Proc. Roy. Soc. **45**, 321.

1890.

577) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **42**, 206.
578) Smith u. Keller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 3375.

1891.

579) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **44**, 63.

1892.

580) Christensen, J. prakt. Chem. [2] **45**, 213, 356.
581) Nordenskjöld, Z. anorg. Chem. **1**, 126.

582) Petersen, Z. phys. Chem. **10**, 580.
583) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **42**, 260.
584) Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **45**, 274.

1893.

585) Christensen, Z. anorg. Chem. **4**, 227.

1894.

586) Werner u. Miolati, Z. phys. Chem. **14**, 506.

1895.

587) Kurnakow, Z. anorg. Chem. **8**, 103.

1897.

588) Richter u. Werner, Z. anorg. Chem. **15**, 243.

1898.

589) Jörgensen, Z. anorg. Chem. **16**, 195.

1900.

590) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **24**, 278.
591) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 2686.

1901.

592) Werner u. Gubser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1579; Gubser, Diss. [Zürich 1900.
593) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2559.
594) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 4303.

1902.

595) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **29**, 107.
596) Werner u. Kalkmann, Ann. Chem. **322**, 313.
597) Werner u. Klien, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 277; Klien, Diss. Zürich 1902.
598) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **31**, 401.
599) v. Halban, Diss. Zürich 1902; Werner u. v. Halban, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2668 (1906).

1903.

600) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1926.
600a) Pfeiffer u. Haimann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1064.
601) Schwarz, Diss. Zürich 1903.
602) Lang u. Carson, Proc. Chem. Soc. **19**, 147; J. Amer. Ch. Soc. **26**, 414 (1904).
603) Lang u. Joliffe, Proc. Chem. Soc. **19**, 147; J. Amer. Chem. Soc. **26**, 417 (1904).

1904.

604) Lang u. Carson, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 758.
605) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4255.
606) E. A. Werner, J. Chem. Soc. **85**, 1438.

1905.

607) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3592.
608) Pfeiffer, Ann. Chem. **342**, 283.

1906.

609) Pfeiffer, Ann. Chem. **346**, 28.
610) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1864.
611) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1879.
612) Pfeiffer u. Osann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2115.
613) Sand u. Burger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1771.
614) Pfeiffer u. Tapuach, Z. anorg. Chem. **49**, 437.
615) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2656.
615a) Werner u. v. Halban, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2668.

1907.

616) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3126.
617) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **55**, 97.
618) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3828.
619) Pfeiffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4026.
620) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **56**, 261.
621) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **56**, 279.
622) Werner u. Dubsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4085.
623) Pfeiffer u. Tilgner, Z. anorg. Chem. **55**, 361.

1908.
624) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **58**, 228.
625) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **58**, 272.
626) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **58**, 297.
627) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **58**, 317.
628) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **58**, 439.
1909.
629) Riesenfeld u. Seemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4222.

Chromsäure, Chromate, Perchromate.

1798.
630) Mussin-Puschkin, Crells Ann. 1798, **1**, 355, 444.
1809.
631) Vauquelin, Ann. chim. phys. [1] **70**, 70.
1812.
632) Dulong, Schweiggers J. **5**, 384.
1818.
633) Meißner, Gilberts Ann. **60**, 366.
1820.
634) Thomson, Ann. Phil. (Lond.) [1] **16**, 321.
635) Lassaigne, Ann. chim. phys. [2] **14**, 299.
1821.
636) Grouvelle, Ann. chim. phys. [2] **17**, 349.
1823.
637) Brooke, Ann. Phil. (Lond.) **22** (= [2] **6**), 120.
1824.
638) Unverdorben, Trommsdorffs N. J. f. Pharm. **9**, 1, 26.
639) Moser, Chem. Abhandlg. über das Chrom. Wien.
1825.
640) Badams, Pogg. Ann. **3**, 221.
1826.
641) Berzelius, Lehrb. II, 55, 989.
642) Dumas, Ann. chim. phys. [2] **31**, 433.
1827.
643) Maus, Pogg. Ann. **9**, 127, 132; **11**, 83.
644) Berzelius, Berz. Jahresber. **6**, 129.
645) Thomson, Phil. Trans. **117**, 190.
1828.
646) Mitscherlich, Pogg. Ann. **12**, 141.
1830.
647) Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 168; Ges. Schriften S. 266.
648) Liebig, Mag. Pharm. **35**, 258.
1831.
649) Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. **21**, 580.
1833.
650) Mitscherlich, Pogg. Ann. **28**, 116.
651) Hermann, Pogg. Ann. **28**, 162.
652) H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 573.
653) Péligot, Ann. chim. phys. [2] **52**, 267.
1834.
654) Wöhler, Pogg. Ann. **33**, 343.
1837.
655) Warington, Phil. Mag. **11**, 489; J. prakt. Chem. **12**, 338.
656) Walter, Ann. chim. phys. [2] **66**, 387; Ann. Chem. **28**, 225 (1838).
1838.
657) Dumas, Ann. chim. phys. [2] **68**, 427.
1839.
658) Fritzsche, Bull. Petersb. Acad. 1839, Nr. 131, 132.

1840.
659) Marchand, J. prakt. Chem. **19**, 65.
1841.
660) Harten, Ann. Chem. **37**, 350.
661) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **1**, 129.
662) H. Rose, Pogg. Ann. **52**, 585.
1842.
663) Warington, Phil. Mag. [3] **20**, 453; J. prakt. Chem. **27**, 252.
664) Balmain, Phil. Mag. [3] **21**, 42.
665) Kopp, Ann. Chem. **42**, 99.
666) Kuhlmann, Ann. Chem. **41**, 228.
667) Bensch, Pogg. Ann. **55**, 98.
1843.
668) Schrötter, Ann. Chem. **48**, 225. [151; **13**, 188 (1845).
669) Graham, Phil. Mag. [3] **22**, 329; **24**, 401 (1844); Ann. chim. phys. [3] **8**.
670) Döpping, Ann. Chem. **46**, 172.
671) Playfair u. Joule, Mem. Chem. Soc. **2**, 450.
672) Böttger, Ann. Chem. **47**, 339.
673) Malaguti u. Sarzeau, Ann. chim. phys. [3] **9**, 431.
1844.
674) Mitscherlich, Lehrb. 4. Aufl. II, 759.
675) Krüger, Pogg. Ann. **61**, 406.
1845.
676) Bolley, Ann. Chem. **56**, 113.
1846.
677) Schweitzer, J. prakt. Chem. **39**, 261.
678) Millon, Ann. chim phys. [3] **18**, 388.
1847.
679) Traube, Ann. Chem. **66**, 103, 165; Jahresber. 1847 u. 1848, S. 416.
680) Darby, Ann. Chem. **65**, 205.
681) Vohl, Ann. Chem. **63**, 398.
682) Barreswil, Ann. chim. phys. [3] **20**, 364.
683) Müller, Pogg. Ann. **72**, 76.
1849.
684) Playfair u. Joule, Quart. J. Chem. Soc. **1**, 121.
685) Bothe, J. prakt. Chem. **46**, 184.
1850.
686) Richmond u. Abel, Quart. J. Chem. Soc. **3**, 200.
687) Duncan, Phil. Mag. [3] **36**, 109.
688) Schabus, Wien. Akad. Ber. 1850, S. 369.
1851.
689) de Sénarmont, Ann. chim. phys. [3] **33**, 391.
690) Stammer, Pogg. Ann. **82**, 135.
691) Pohl, Wien. Akad. Ber. **6**, 592.
692) Beer, Pogg. Ann. **82**, 429.
693) Reynoso, Ann. chim. phys. [3] **33**, 324.
693a) Fairrie, Quart. J. Chem. Soc. **4**, 300; Jahresber. 1851, S. 352.
1852.
694) Bahr, Oefvers. Sv. Vet. Ak. Förh. 1852 S. 156; J. prakt. Chem. **60**, 60 (1853).
695) Rammelsberg, Pogg. Ann. **85**, 141.
696) Hirzel, Einw. d. HgO auf NH_3, Leipzig 1852; Ann. Chem. **84**, 258.
697) Manroß, Ann. Chem. **82**, 359.
1853.
698) Riot u. Declisse, Dingl. polyt. J. **128**, 195.
699) Vohl, Ann. Chem. **88**, 114.
1854.
700) Rammelsberg, Pogg. Ann. **91**, 321.
701) Kremers, Pogg. Ann. **92**, 499.

702) Johnson, J. prakt. Chem. **62**, 261.
703) Michel u. Krafft, Ann. chim. phys. [3] **41**, 478.
704) Drevermann, Ann. Chem. **89**, 11.

1855.

705) Kremers, Pogg. Ann. **96**, 39.
706) Rammelsberg, Pogg. Ann. **94**, 516.
707) Rose, Pogg. Ann. **95**, 426.
708) Schabus, Best. d. Kristallgest. Wien 1855, S. 185.

1856.

709) Löwe, J. prakt. Chem. **67**, 288, 463.
710) Chancel, Compt. rend. **43**, 927.

1857.

711) Malaguti, Ann. chim. phys. [3] **51**, 346.
712) Grailich u. Lang, Wien. Akad. Ber. **27**, 21.
713) Grailich, Wien. Akad. Ber. **27**, 175.
714) Dröge, Ann. Chem. **101**, 39.
715) Gladstone, Phil. Mag. [4] **14**, 418; Quart. J. chem. soc. **10**, 79 (1858).

1858.

716) Kuhlmann, Ann. chim. phys. [3] **54**, 400.
717) Schiff, Ann. Chem. **106**, 116.
718) Geuther, Ann. Chem. **106**, 239.
719) Schiff, Ann. Chem. **107**, 83.
720) Vohl, Ann. Chem. **106**, 127.
721) Cloez u. Buignet, Compt. rend. **47**, 710.
722) Holzmann, J. prakt. Chem. **75**, 340.

1859.

723) H. Rose, Traité de chimie analyt., Paris 1859, I, 367.
724) Buff, Ann. Chem. **110**, 257.
725) Schiff, Ann. Chem. **109**, 326.
726) Schiff, Ann. Chem. **110**, 74.
727) Weiß, Wien. Akad. Ber. **37**.
728) Dauber, Pogg. Ann. **106**, 150.
729) Wöhler u. Neger, Göttinger Nachr. 1859 S. 147; Ann. chim. phys. [3] **56**, 501; Ann. Chem. **111**, 117.
730) Vogel, J. prakt. Chem. **77**, 482.
731) Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 566.
732) Storer, Proc. Amer. Acad. **4**, 338.

1860.

733) Boedeker, Jahresber. 1860, S. 17.
734) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **39**, 439.
735) Zepharovich, Wien. Akad. Ber. **39**, 17.
736) Lenßen, J. prakt. Chem. **81**, 280.
737) Schönbein, J. prakt. Chem. **80**, 257.
738) Aschoff, J. prakt. Chem. **81**, 402.

1861.

739) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**, 612.
740) v. Hauer, J. prakt. Chem. **83**, 359.
741) Geuther u. Merz, Ann. Chem. **118**, 62.
742) Elliot u. Storer, Proc. Amer. Acad. **5**, 192, 207.
743) Schiff, Ann. Chem. **120**, 207.
744) Geuther, Ann. Chem. **118**, 69.
745) Rosenstiehl, Compt. rend. **53**, 659.

1862.

746) Siewert, Ztschr. ges. Naturwiss. **19**, 11; Jahresber. 1862, S. 146.
747) Schabus, Pogg. Ann. **116**, 420.
748) Piccard, J. prakt. Chem. **86**, 455.
749) Palm, Russ. pharm. Ztschr. 1862; Chem. Centralbl. 1863, S. 121, 175.
750) Brewster, Phil. Mag. [4] **24**, 441.

1863.
751) Schafarik, Wien. Akad. Ber. **47**, 254; J. prakt. Chem. **90**, 1.
752) Rammelsberg, Pogg. Ann. **118**, 158.
753) Grandeau, Ann. chim. phys. [3] **67**, 227.
754) Gottschalk u. Drechsel, J. prakt. Chem. **89**, 473.
755) Crookes, Chem. News **8**, 255.
755a) Schultze, Ann. Chem. **126**, 49.

1864.
756) Kopp, Ann. Chem. Suppl. **3**, 1, 293.
757) Alluard, Compt. rend. **59**, 500.
758) E. Kopp, Chem. News **11**, 16.
759) Streng, Ann. Chem. **129**, 225.

1865.
760) Gore, Phil. Mag. [4] **29**, 541.
761) Neumann, Pogg. Ann. **126**, 123.
762) Willm, Ann. chim. phys. [4] **5**, 59.
763) Hebberling, Ann. Chem. **134**, 11.
764) Strecker, Ann. Chem. **135**, 207.
765) Melde, Pogg. Ann. **124**, 91.

1866.
766) Müller, Pogg. Ann. **127**, 404.
767) Rammelsberg, Pogg. Ann. **128**, 322.

1867.
768) Des Cloizeaux, Nouvelles recherches sur les propriétés des cristaux, [Paris 1867.
769) Fouqué, Compt. rend. **64**, 121.
770) Schwarz, Dingl. polyt. J. **186**, 31.
771) Carstanjen, J. prakt. Chem. **102**, 65, 129.

1868.
772) Bunsen, Ann. Chem. **148**, 290.
773) Groth, Pogg. Ann. **133**, 214.
774) v. Hauer, J. prakt. Chem. **103**, 114.
775) Fouqué, Ann. observat. Paris **9**, 172.
776) Gladstone, Phil. Mag. [4] **36**, 31; Proc. Roy. Soc. Lond. **16**, 439.
777) Thorpe, J. Chem. Soc. **21**, 514.

1869.
778) Nordenskjöld u. Lindström, Pogg. Ann. **136**, 314.
779) Gerlach, Z. analyt. Chem. **8**, 288.
780) Bieler, Ann. Chem. **151**, 223.
781) R. E. Meyer, Ann. Chem. **150**, 137.

1870.
782) Thomsen, Pogg. Ann. **140**, 513.
783) Schwarz, Dingl. polyt. J. **198**, 159.
784) Baumhauer, Pogg. Ann. **140**, 274.
785) Freese, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **2**, 478 (1867); Pogg. Ann. **140**, 80, 251.
786) E. A. Schmidt, Ann. Chem. **156**, 19.
787) Popp, Ann. Chem. **156**, 90.
788) Carstanjen, J. prakt. Chem. [2] **2**, 56.
789) Thorpe, J. Chem. Soc. **23**, 31.
790) Bohlig, Z. analyt. Chem. **9**, 357.

1871.
791) Zettnow, Pogg. Ann. **143**, 468.
792) Woodcock, J. Chem. Soc. [2] **9**, 785.
793) Michaelis, J. prakt. Chem. [2] **4**, 452.
794) Darmstaedter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 117.
795) Zettnow, Pogg. Ann. **143**, 328.
796) Heintze, J. prakt. Chem. [2] **4**, 212.
797) Guyot, Compt. rend. **73**, 46.
798) Stoney u. Reynolds, Phil. Mag. [4] **41**, 291.

1872.

799) Duvillier, Compt. rend. **75**, 711; **76**, 1353 (1873); Ann. chim. phys. [4] **28**, 260 (1873).
800) Gore, Proc. Roy. Soc. **20**, 441; **21**, 140 (1873).
801) de Coppet, Ann. chim. phys. [4] **25**, 536.
802) Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 611.
803) Fleischer, J. prakt. Chem. [2] **5**, 312.
804) Mohr, Z. analyt. Chem. **11**, 278.
805) Zettnow, Pogg. Ann. **145**, 167.
806) Ewing u. Mc Gregor, Trans. Edinburgh **27**, 51.
807) Leist, J. prakt. Chem. [2] **5**, 332.
808) Prud'homme, Bull. soc. chim. [2] **17**, 253.

1873.

809) Ficinus, Arch. Pharm. [3] **3**, 23, 305.
810) Divers, Phil. Trans. Roy. Soc. **163**, 359.
810a) Kletzinsky, Dingl. polyt. J. **207**, 83.
811) Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg.
812) Hintz, Ann. Chem. **169**, 368.
813) Mc Ivor, Chem. News **28**, 138.
814) Gibbs, Amer. J. Sci. (Sill.) [3] **5**, 110. [Utrecht.
815) Hiebendaal, Onderzoek over eenige absorptionsspectra. Acad. Proefschrift,
817) Vierordt, Anwendung d. Spektralapparates zur Photometrie, Tübingen.

1874.

818) Topsoe u. Christiansen, Ann. chim. phys. [5] **1**, 21, 30; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. VI, 578.
819) Schroeder, Ann. Chem. **174**, 249.
820) Marignac, Arch. sci. phys. nat. [2] **50**, 89.
820a) Schroeder, Ann. Chem. **173**, 72.
820b) Thomsen, Pogg. Ann. **157**, 210.

1875.

821) Fitzgerald u. Molloy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 177.
822) Guthrie, Phil. Mag. [4] **49**, 267.

1876.

823) Marignac, Arch. sci. phys. nat. [2] **55**, 113; Oeuvr. compl. II, 619.
824) Muir, J. Chem. Soc. **30**, 15.

1877.

825) Abbot, Amer. J. sci. (Sill) [3] **14**, 281.
826) Gernez, Compt. rend. **84**, 771.
827) Hannay, Chem. News **34**, 256.
828) Etard, Compt. rend. **85**, 444.
829) Burghardt, J. Chem. Soc. **31**, 645.
830) Rosenfeld, J. prakt. Chem. [2] **15**, 239.
831) Henry, Bull. Acad. Belg. [2] **21**, 233 (1866); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 2041.

1878.

832) Morges, Compt. rend. **86**, 1443.
833) Thomsen, J. prakt. Chem. [2] **17**, 165; Thermochem. Unters. I, 255.
834) Bleekrode, Wied. Ann. **3**, 162.
835) Hittorf, Wied. Ann. **4**, 374.
836) Raimondi, Minéraux de Péron, Paris, S. 270, 274.
837) Raoult, Compt. rend. **87**, 169.
838) Schröder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 2017.
839) Slater, Chem. News **37**, 96.
840) Soret, Arch. sci. phys. nat. [2], **63**, 89.
841) Glan, Wied. Ann. **3**, 54.

1879.

842) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **17**, 133; Thermochimie I, 282 (1897).
843) Schulerud, J. prakt. Chem. [2] **19**, 36.
844) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **2**, 170.
845) Bourgeois, Compt. rend. **88**, 382; Bull. soc. franç. Min. **2**, 83.

846) Preis u. Raymann, Sitzungsber. Böhm. Ges. d. Wiss. 1879, S. 507; Jahresber. 1880, S. 336.
847) Smyth, Trans. Edinburgh **28**, III, 779.
848) Settegast, Wied. Ann. **7**, 242.
849) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **2**, 98.
850) Eder, J. prakt. Chem. [2] **19**, 294; Monatshefte **6**, 503 (1885).
850a) Schröder, Jahresber. 1879, S. 31.
850b) Hensgen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1300, 1656.

1880.

851) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **3**, 136.
852) Mallard, Bull. soc. franç. Min. **3**, 3.
853) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **3**, 75.
854) Preis u. Raymann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 340.
855) Fock, Z. Kryst. **4**, 583.
856) Moissan, Ann. chim. phys. [5] **21**, 246.
857) Praetorius, Ann. Chem. **201**, 1.
858) Thorpe, J. Chem. Soc. **37**, 327.
859) Varenne, Compt. rend. **91**, 989.

1881.

860) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **4**, 17.
861) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **4**, 120.
862) Slotte, Wied. Ann. **14**, 12.
863) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [2] **35**, 162.
864) Etard, Ann. chim. phys. [5] **22**, 218.
865) Varenne, Compt. rend. **93**, 728.
866) Girard, Phil. Mag. [5] **12**, 322.
867) Krutwig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 306.
868) Clarke u. Stern, Amer. Chem. J. **3**, 351.

1882.

869) Spring, Bull. Acad. Belg. [3] **4**, Nr. 8; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1940.
870) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **5**, 160.
871) Meschezerski, Z. analyt. Chem. **21**, 399.
872) Morris, Ann. Chem. **213**, 253.
873) Heumann u. Köchlin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1116.
874) Mailfert, Compt. rend. **94**, 863.
875) P. u. M. M. Richter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1489.
876) Prud'homme u. Binder, Bull. soc. chim. [2] **37**, 194.

1883.

877) Berthelot, Compt. rend. **96**, 542; Ann. chim. phys. [6] **1**, 92, 101 (1884).
878) Godefroy, Bull. soc. chim. [2] **40**, 167.
879) Pontius, D. R. P. 21589.
880) Moissan, Compt. rend. **97**, 96.
881) Becquerel, Ann. chim. phys. [5] **30**, 5.
882) Berthelot, Compt. rend. **96**, 401.

1884.

883) Moissan, Compt. rend. **98**, 1581; Bull. soc. chim. [2] **43**, 6; Ann. chim. [phys. [6] **5**, 568.
884) de Vries, Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**, 375.
885) Tilden u. Shenstone, Phil. Trans. Roy. Soc. **175**, 34.
886) F. Guthrie, Phil. Mag. [5] **17**, 462.
887) Dufet, Compt. rend. **99**, 992.
888) Potter u. Higgin, D. R. P. 26944.
888a) Nichols, Amer. J. Sci. (Sill.) [3] **28**, 345.

1885.

889) Tammann, Wied. Ann. **24**, 530.
890) B. Guthrie, J. Chem. Soc. **47**, 94.
891) Quincke, Wied. Ann. **24**, 347.
892) Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas **4**, 379.
893) Berthelot, Compt. rend. **100**, 207; Ann. chim. phys. [6] **6**, 506.

894) Rowell, D. R. P. 32697.
895) Jackson u. Hartshorn, Amer. Chem. J. **7**, 343.
896) Gore, Chem. News **52**, 15.

1886.

897) Sabatier, Compt. rend. **103**, 267.
898) Stanley, Chem. News **54**, 194.
899) Lescoeur, Compt. rend. **103**, 1260.
900) Carpenter, J. Soc. Chem. Ind. **5**, 286.
901) Hensgen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **5**, 187.
902) Martinon, Bull. soc. chim. [2] **45**, 864.
903) Oudemans, Rec. trav. chim. Pays-Bas **5**, II, 111.
904) Oliveri, Gazz. chim. ital. **16**, 218.
905) Rideal, J. Chem. Soc. **49**, 367.
906) Fitzgerald, Engl. Pat. Nr. 5542.
907) Sabatier, Compt. rend. **103**, 49; J. de phys. [2] **6**, 312.
908) Sabatier, Compt. rend. **103**, 138; Bull. soc. chim. [2] **46**, 294.

1887.

909) Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2] **47**, 300.
910) Tammann, Mém. Acad. Pétersbourg [7] **35**.
911) Walden, Z. phys. Chem. **1**, 529.
912) Chroustschoff u. Martinoff, Ann. chim. phys. [6] **11**, 234.
913) Breinl u. Klaudy, Mitt. d. technol. Gewerbemus. Wien 1887, S. 55.
914) Bourgeois, Bull. soc. chim. [2] **47**, 883.

1888.

915) Ostwald, Z. phys. Chem. **2**, 78.
916) Walden, Z. phys. Chem. **2**, 71.
917) Münzig, Z. Kryst. **14**, 62.
918) Lehmann, Molekularphysik I, 172.
919) Rüdorff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 3044.
920) Balbiano, Gazz. chim. ital. **18**, 195.
921) Carnot, Compt. rend. **107**, 948, 997.

1889.

922) Jäger u. Krüß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2028.
923) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **12**, 69.
924) Berthelot, Compt. rend. **108**, 25, 175, 477.
925) Rawson, Chem. News **59**, 184.

1890.

926) Wagner, Z. phys. Chem. **5**, 31.
927) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **13**, 77.
928) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **13**, 277.
929) Schweitzer, Z. analyt. Chem. **29**, 414.
930) Fresenius, Z. analyt. Chem. **29**, 418.
931) v. Foullon, Jahresber. d. K. K. geol. Reichsanst. 1900, S. 421.
932) Dufet, Bull. soc. franç. Min. **13**, 199, 341.
933) Formánek, Ann. Chem. **257**, 110.
934) Boehlendorff, Diss. Erlangen.
935) Bremer, Diss. Erlangen.
936) Lachaud u. Lepierre, Compt. rend. **110**, 1035.

1891.

937) Retgers, Z. phys. Chem. **8**, 39.
938) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **14**, 77.
939) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **14**, 203.
940) de Koninck u. Nihoul, Z. angew. Chem. **4**, 295.
941) Schmidt, Diss. Erlangen.
942) Lachaud u. Lepierre, Bull. soc. chim. [3] **6**, 230.
943) Péchard, Compt. rend. **113**, 39.
944) Baumann, Z. angew. Chem. 1891, S. 135.
945) Marchlewski, Z. angew. Chem. 1891, S. 392.
946) I. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 3076.

947) Knoblauch, Wied. Ann. **43**, 738.

1892.

948) Field, Chem. News **65**, 153; J. Chem. Soc. **61**, 405.
949) de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**, 156. [**24**, 168.
950) H. Traube, N. Jahrb. Min. 1892, **2**, 58; 1894, **1**, 171; Z. Kryst. **22**, 138;
951) Bancroft, Z. phys. Chem. **10**, 387.
952) Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 2917.
953) Senderens, Bull. soc. chim. [3] **7**, 511.
954) Maumené, Bull. soc. chim. [3] **7**, 174.

1893.

955) Kohlrausch u. Rose, Z. phys. Chem. **12**, 241.
956) Young, Analyst **18**, 124.
957) Häußermann, Dingl. polyt. J. **288**, 93, 111.
958) Häußermann, J. prakt. Chem. [2] **48**, 70.
958a) Whetham, Z. phys. Chem. **11**, 220.

1894.

959) Le Chatelier, Compt. rend. **118**, 350.
960) Etard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 550.
961) Loewenthal, Z. anorg. Chem. **6**, 355.
962) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **11**, 845
963) Lunge, Z. angew. Chem. 1894, S. 101.
964) Neumann, Z. phys. Chem. **14**, 193.
965) Herfeldt, J. prakt. Chem. **50**, 93.

1895.

966) Arctowski, Z. anorg. Chem. **9**, 29
967) Herz, Diss. Berlin.
968) Schulze, Z. anorg. Chem. **10**, 148.
969) Krüß u. Unger, Z. anorg. Chem. **8**, 45.
970) Deutsche Solvay Werke, D. R. P. 82980.
971) Werner u. Klein, Z. anorg. Chem. **9**, 291.
972) Etard, Compt. rend. **120**, 1057.
973) Werner, Z. anorg. Chem. **9**, 407.
973a) I. Traube, Z. anorg. Chem. **8**, 47.
973b) Grosvenor, J. Amer. Chem. Soc **17**, 41.

1896.

974) Lorenz, Z. anorg. Chem. **12**, 396.
974a) Habich, Z. angew. Chem. 1896, 614.

1897.

975) de Coppet, Z. phys. Chem. **22**, 239.
976) Fock, Z. Kryst. **28**, 379
977) Mylius u. Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1718.
978) Kanitz, Z. phys. Chem. **22**, 336.
979) Wiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2178
980) Ihle, Z. phys. Chem. **22**, 114.
981) Viard, Compt. rend. **124**, 148.
982) Zehenter, Monatshefte **18**, 48.
982a) Imbert u. Belugon, Bull. soc. chim. [3] **17**, 471, 473.
982b) Berthelot, Thermochimie II, S. 275.

1898.

983) Koenigsberger, Wied. Ann. **66**, 698.
984) Franklin u. Kraus, Amer. Chem. J. **20**, 820.
985) Stackelberg, Z. phys. Chem. **26**, 533.
986) Dercum, Engl. Pat. 3801.
987) Hittorf, Z. phys. Chem. **25**, 729; **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900).
988) Wiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 3139.
989) Wiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 516.
989a) Coupin, Compt. rend. **127**, 977.
989b) Schilow, Z. phys. Chem. **27**, 513.

1899.

990) Richards u. Churchill, Z. phys. Chem. **28**, 313.
991) Thomas, Compt. rend. **129**, 828.
992) Regelsberger, Z. angew. Chem. 1899, S. 1123; Z. Elektrochem. **6**, 308.
993) Höchster Farbwerke, D. R. P. 103860.
994) Wiede, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 378.
994a) Luther, Z. phys. Chem. **30**, 652.
994b) Oddo u. Serra, Gazz. chim. ital. **29**, II, 318.
994c) Göbel, Chemiker-Ztg. **23**, 543.

1900.

995) Mylius u. Funk, Wiss. Abh. phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 449; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3686.
996) Mylius u. v. Wrochem, Wiss. Abh. phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 459; Ber. Dtsch Chem. Ges. **33**, 3689.
997) Browning u. Hutchins, Z. anorg. Chem. **22**, 380.
998) Meyer u. Best, Z. anorg. Chem. **22**, 192.
999) Le Blanc, Z. Elektrochem. **7**, 290.
999a) Whetham, Proc. Roy. Soc. **66**, 192; Z. phys. Chem. **33**, 344 und Proc. Roy. Soc. **71**, 332 (1903).
1000) Darmstaedter, D. R. P. 109012.
1001) Formanek, Qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper, Berlin.
1002) Seubert u. Henke, Z. angew. Chem. **13**, 1147.
1002a) Crotogino, Z. anorg. Chem. **24**, 225.

1901.

1003) Miolati u. Mascetti, Gazz. chim. ital. **31**, I, 116.
1004) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **25**, 105.
1005) Salkowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1948.
1006) Beltzer, Rev. gén. de chim. pure et appl. **4**; **8**, 32, 81, 389 (1905).
1007) Darmstaedter, D. R. P. 117949 u. D. R. P. 138441 (1903).
1008) Luther, Z. phys. Chem. **36**, 386.
1009) Haber, Z. Elektrochem. **7**, 1043.
1010) Schükarew, Z. phys. Chem. **38**, 353.
1010a) Müller, Z. anorg. Chem. **26**, 76.

1902.

1011) Chabrié, Ann. chim. phys. [7] **26**, 212.
1012) Authenrieth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2057.
1013) Bach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 872, 3940.
1014) Rupp u. Schaumann, Z. anorg. Chem. **32**, 362.
1015) Godfrin, Bull. soc. pharm. 1902, Nr. 5.
1016) Manchot, Ann. Chem. **325**, 93; Manchot u. Wilhelms, Ann. Chem. **325**, 105; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**; 2479; Manchot u. Richter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 320 (1906); Manchot, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1352, 3510 (1906); Manchot u. Kraus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3512 (1906).
1016a) Gröger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3420.
1016b) Le Blanc u. Bindschedler, Z. Elektrochem. **8**, 255 und Luckow, D.R.P. 91707.

1903.

1017) Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen. Leipzig. S. 262.
1018) Kohlrausch, Z. phys. Chem. **44**, 197.
1019) Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen. Leipzig. S. 40.
1020) Briggs, J. Chem. Soc. **83**, 391.
1021) Mayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1740.
1022) Abegg u. Cox, Z. phys. Chem. **46**, 11.
1023) Baubigny u. Chavanne, Compt. rend. **136**, 1197.
1024) Gröger, Monatshefte Chem. **24**, 483.
1025) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 143251.
1026) Walden, Z. phys. Chem. **46**, 180.
1027) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 146491.
1028) Salinger, Z. anorg. Chem. **33**, 342.

1029) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 143320.
1030) Coehn, Ber. d. 5. intern. Kongr. f. angew. Chem. IV, 506.
1031) Rupp, Z. anorg. Chem. **33**, 156.
1032) Skirrow, Z. anorg. Chem. **33**, 26.
1033) Grünbaum, Ann. Phys. [4] **12**, 1004.
1034) R. Hofmann, Z. phys. Chem. **45**, 584; **51**, 59 (1905).
1035) Bassett, J. Chem. Soc. **83**, 692.
1036) Bell, J. phys. chem. **7**, 61.
1037) de Lury, J. phys. chem. **7**, 239.
1038) Benson, J. phys. chem. **7**, 1 u. 356.
1039) Prud'homme, Bull. soc. chim. [3] **29**, 306.
1039a) Patten, Amer. Chem. J. **29**, 385.
1039b) Elbs u. Nübling, Z. Elektrochem. **9**, 776.
1039c) Schilow, Z. phys. Chem. **42**, 653.

1904.

1040) Schreinemakers, Chem. Weekbl. 1904, Nr. 28, Nr. 56; 1905, Nr. 13, Nr. 40; 1906, Nr. 11; Z. phys. Chem. **55**, 71 (1906).
1041) Authenrieth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3882.
1042) Abegg u. Cox, Z. phys. Chem. **48**, 725.
1043) Goßner, Z. Kryst. **39**, 155.
1044) Briggs, J. Chem. Soc. **85**, 672.
1045) Briggs, J. Chem. Soc. **85**, 677.
1046) Gröger, Monatshefte Chem. **25**, 520.
1047) Margosches, Z. anorg. Chem. **41**, 68.
1048) Cox, Z. anorg. Chem. **40**, 146.
1049) Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 151132.
1050) Hofmann u. Hiendlmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1663.
1051) Hofmann u. Hiendlmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3405.
1052) Strömholm, Z. anorg. Chem. **38**, 443.
1053) Benson, J. phys. chem. **8**, 116.
1054) Jorissen u. Reicher, Z. Farben- u. Textilchem. **2**, 431 (1903).
1054a) Kohlrausch, Sitzungsber. Preuß. Akad. 1904, S. 1218.
1054b) Byers u. Reid, Amer. Chem. J. **32**, 503.
1054c) Rudorf, Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkte der Dissoziationstheorie, Stuttgart 1904.

1905.

1055) Jones u. Bassett, Amer. Chem. J. **34**, 290.
1056) Gröger, Z. anorg. Chem. **44**, 453.
1057) Chem. Fabr. Billwärder, D. R. P. 163541.
1058) Chem. Fabr. Billwärder, D. R. P. 163814.
1059) Weinland u. Fridrich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3784.
1060) Foerster, Elektrochem. wässeriger Lösungen. Leipzig. S. 467.
1061) Müller u. Soller, Z. Elektrochem. **11**, 863.
1062) Riesenfeld, Wohlers, Kutsch u. Ohl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1885, 3578.
1063) Hofmann u. Hiendlmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3066.
1064) Hofmann u. Hiendlmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3059.
1065) Riesenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 4068.
1066) Steinmetz, Z. phys. Chem. **52**, 464.
1067) Käbitz, Diss. Bonn; vgl. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. III, S. 367.
1068) Abegg u. Schäfer, Z. anorg. Chem. **45**, 293.

1906.

1069) Seubert u. Karstens, Z. anorg. Chem. **50**, 53.
1070) Bray, Z. phys. Chem. **54**, 491.
1071) Goldberg, Chem. Centralbl. 1906, I, 1693.
1072) Jacobsohn, Diss. Berlin.
1073) Stibing, Z. Kryst. **41**, 611.
1074) Brückner, Monatsh. f. Chem. **27**, 199
1075) Fraprie, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **21**, 309.

1076) Gröger, Z. anorg. Chem. **49**, 195.
1077) Cox, Z. anorg. Chem. **50**, 226.
1078) Manchot u. Kraus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3512.
1079) Römer, D. R. P. 166767.
1080) Rosenheim u. Jacobsohn, Z. anorg. Chem. **50**, 297.
1081) Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3181.
1082) Gawalowski, Pharm. Post **39**, 602.
1083) Levi u. Ageno, Atti. Accad. d. Lincei Roma [5] **15**, II, 549.
1084) Wyrouboff, Bull. soc. min. franç. **29**, 335.
1085) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2656.
1086) Scholtz u. Abegg, Z. Elektrochem. **12**, 425.
1087) Gröger, Z. anorg. Chem. **51**, 348.
1088) Naumann u. Rücker, J. prakt. Chem. [2] **74**, 249.
1089) Margosches, Z. anorg. Chem. **51**, 231.
1090) Riesenfeld, Ber. d. naturforsch. Ges. Freiburg XVII, 1 (Zusammenfassung von 1062 u. 1065).
1091) Manchot, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1352.
1092) Costa, Gazz. chim. ital. **36**, I, 535.

1907.

1093) Luther u. Rutter, Z. anorg. Chem. **54**, 1.
1094) de Lury, J. phys. chem. **11**, 47, 54.
1095) Miller, J. phys. chem. **11**, 9.
1096) Koppel u. Blumenthal, Z. anorg. Chem. **53**, 228.
1097) Szilárd, Z. wiss. Photogr. **4**, 350.
1098) Gröger, Z. anorg. Chem. **54**, 185.
1099) Meerburg, Z. anorg. Chem. **54**, 31.
1100) Stortenbeker, Rec. trav. chim. Pays-Bas **26**, 240.
1101) Spitalsky, Z. anorg. Chem. **53**, 184.
1102) Glaßmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2602.
1103) Parravano u. Pasta, Gazz. chim. ital. **37**, II, 252.
1104) Law u. Perkin, J. Chem. Soc. **91**, 191.
1105) Sherrill, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 1641.
1106) Orlow, Chem. Ztg. 1907, S. 1182.
1106a) Abegg, Z. Elektrochem. **13**, 33.
1107) Loimaranta, Z. Elektrochem. **13**, 33.
1107a) Luther, Z. Elektrochem. **13**, 289.
1108) Lundberg, Z. anorg. Chem. **55**, 426.
1108a) Lewin, Chemiker-Ztg. 1907, S. 1076.
1108b) Spitalsky, Z. anorg. Chem. **54**, 265.
1108c) Sand u. Kaestle, Z. anorg. Chem. **52**, 101.
1108d) Lorenz u. Kalmus, Z. phys. Chem. **59**, 17, 244.
1108e) Le Blanc, D. R. P. 182287.
1108f) Wagner, Tab. z. Eintauchrefraktometer. Sondershausen.

1908.

1109) Gortner, J. phys. chem. **12**, 632.
1110) Jablczynski, Z. anorg. Chem. **60**, 38.
1111) Seubert u. Karstens, Z. anorg. Chem. **56**, 357.
1112) Schemtschushny, Z. anorg. Chem. **57**, 267.
1113) Groschuff, Z. anorg. Chem. **58**, 102.
1114) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [4] **3**, 7.
1115) Hooton, Proc. Chem. Soc. **24**, 27.
1116) Gröger, Z. anorg. Chem. **58**, 412.
1117) Kohlrausch, Z. phys. Chem. **64**, 129.
1118) Briggs, Z. anorg. Chem. **56**, 246.
1119) L. u. P. Wöhler, Z. phys. Chem. **62**, 440.
1120) Riesenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 2826.
1121) Shukow, Compt. rend. **146**, 1396.
1122) Riesenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3536.
1123) Riesenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3941.

1124) Jones u. Jacobson, Amer. Chem. J. **40**, 355.
1125) Hantzsch u. Clark, Z. phys. Chem. **63**, 367.
1126) Ball, Proc. Chem. Soc. **24**, 136.
1126a) Jablczynski, Chem. Ind. **31**, 731.
1126b) Spitalsky, Z. anorg. Chem. **56**, 72.
1126c) Chem. Fabr. Buckau, D. R. P. 199248.
1126d) Henderson u. Galletly, J. Soc. Chem. Ind. **27**, 387.
1126e) Neumann, Z. Elektrochem. **14**, 169.

1909.

1127) Luther u. Forbes, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 770.
1128) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [4] **5**, 765.
1129) Rosický, Z. Kryst. **45**, 473. [tralbl. 1910, I, 240.
1130) Powarnin u. Chitrin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 1033; Chem. Cen-
1131) Golblum, J. chim. phys. **7**, 289.
1132) Rakowski, Bull. Acad. Petersb. [6] 1908, S. 905; Chem. Centralbl. 1909, I, 133.
1133) Wyrouboff, Bull. soc. franç. Min. **32**, 6.
1134) Hauser u. Herzfeld, Z. phys. Chem. **68**, 175.
1135) Miers, N. Jahrb. f. Min. 1909, I, 328.
1136) Heydweiller, Ann. Phys. [4] **30**, 873.
1137) Baxter u. Hines, Z. anorg. Chem. **62**, 313, 331.
1138) Briggs, Z. anorg. Chem. **63**, 325.
1139) Hofmann u. Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2773.
1140) Schreinemakers u. Meyeringh, Chem. Weekbl. **5**, 811.
1141) Free, J. Phys. Chem. **13**, 114.
1142) de Coninck, Bull. Acad. Belg. 1909, S. 665; Chem. Centralbl. 1909, II, 1125.
1143) Jones u. Strong, Phys. Ztschr. **10**, 499.
1143a) Pascal, Compt. rend. **148**, 1463.
1143b) Schmiedt, Beiträge z. elektrolyt. Oxydation des Chroms, Diss. Berlin.
1143c) Blackman, J. phys. chem. **13**, 144.

Neuere Literatur.

1910.

1144) Gröger, Z. anorg. Chem. **66**, 7.
1144a) Richards u. Jackson, Z. phys. Chem. **70**, 414.
1144b) Schimpff, Z. phys. Chem. **71**, 257.
1144c) v. Wartenberg, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 105.
1144d) Grün u. Boedecker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1051.
1145) Voisin, Rev. Métallurgie **7**, 1137.
1146) Salzer, D. R. P. 221472 u. 225769.
1147) King, Astrophys. J. **31**, 433; Babcock, Astrophys. J. **33**, 217; Purvis, Astrophys. J. **34**, 312; King, Astrophys. J. **34**, 46. (Die Werte dieser vier Arbeiten sind mitgeteilt in Tab. annuelles internat. de Constantes II (1911) 213—218 u. 243.)
1148) Eder u. Valenta, Wien. Akad. Ber. **119**; Chem. Centralbl. 1910, II, 1274.
1149) Shukow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 40; Tabl. ann. internat. I (1910) 225.
1150) Honda, Ann. Phys. [4] **32**, 1027.
1151) Weiß u. Kamerlingh Onnes, Compt. rend. **150**, 687; Ber. Akad. Wetensch. Amsterdam **18**, 768.
1152) Kueßner, Z. Elektrochem. **16**, 754.
1153) Bjerrum, Z. phys. Chem. **73**, 724.
1154) Oltmanns, Pharm. Centralh. **51**, 200.
1155) West u. Jones, Amer. Chem. J. **44**, 508.
1156) Powarnin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 1014; **42**, 207; Chem. Centralbl. 1910, I, 240 u. 1920.
1157) Singer, Künstliche Zeolithe. Diss. Techn. Hochsch. Berlin.
1158) Jones u. Strong, Amer. Chem. J. **43**, 97.
1159) Weinland u. Gußmann, Z. anorg. Chem. **67**, 167.
1160) Weinland u. Höhn, Z. anorg. Chem. **69**, 158.
1161) Friedrich u. Blickle, Metallurgie **7**, 323.

1162) Strong, Compt. rend. **150**, 1172.
1163) Calcagni, Atti. R. Accad. dei Linc. Roma [5] **19**, II, 333.
1164) Tschugajew u. Serbin, Compt. rend. **151**, 1361.
1165) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2286.
1166) Whitby, Z. anorg. Chem. **67**, 107.
1167) van Name u. Bothworth, Z. anorg. Chem. **67**, 97.
1168) Zambonini, Z. Kryst. **47**, 620
1169) Clover u. Jones, Amer. Chem. J. **43**, 187.
1170) Spring, Bull. soc. chim. Belg. **24**, 109; Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**, 163.
1171) Bedford, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **83**, 454.
1172) Marc, Z. phys. Chem. **67**, 470; Z. Elektrochem. **16**, 201.
1173) Michael u. Murphy, Amer. Chem. J. **44**, 365.
1174) Hantzsch, Z. phys. Chem. **72**, 362.
1175) Beck u. Stegmüller, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **34**, Heft 4
1176) Golblum u. Stoffella, J. chim. phys. **8**, 135.
1177) Spitalsky, Z. anorg. Chem. **69**, 179.
1178) Spitalsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 3187.
1179) Shukow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 42; Chem. Centralbl. 1910, I, 1220.
1180) Baraduc-Muller, Rev. Métallurgie **7**, 698.
1180a) Eibner u. Hue, Farbenztg. **15**, 2106, 2157, 2213, 2268, 2319.

1911.

1181) Wolframlampen A.-G., D. R. P. 237014 (1910).
1182) Ruff u. Goecke, Z. angew. Chem. **24**, 1459.
1183) Fréedericksz, Ann. Phys. [4] **34**, 780.
1184) Grave, Z. phys. Chem. **77**, 513.
1185) Knight u. Rich, J. Chem. Soc. **99**, 87.
1186) de Schulten, Compt. rend. **152**, 1107, 1261.
1187) Winston u. Jones, Amer. Chem. J. **46**, 368.
1188) Wöhler u. Becker, Z. angew. Chem. **24**, 484.
1189) Meyer u. Havas, Sprechsaal **44**, 188, 207, 220.
1190) Loewenthal, D. R. P. 239651.
1191) Sabot, Bull. soc. franç. Min. **34**, 144.
1192) Du Bois u. Elias, Ann. Phys. [4] **35**, 617.
1193) Hosford u. Jones, Amer. Chem. Journ. **46**, 240.
1194) Jovitschitsch, Monatsh. Chem. **33**, 9.
1195) Colson, Bull. soc. chim. [4] **9**, 862.
1196) Gußmann, Z. anorg. Chem. **69**, 217.
1197) Weinland u. Hoehn, Z. anorg. Chem. **69**, 158.
1198) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 3132.
1199) Feytis, Compt. rend. **152**, 688, 708.
1200) Schulz, Petroleum **6**, 189; Chem. Centralbl. 1911, I, 423.
1201) Fry, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 697.
1202) Spenze u. Galletly, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 190.
1203) Gröger, Z. anorg. Chem. **70**, 135.
1204) Claußen, Diss. Rostock (vgl. auch Heydweiller[1247])).
1205) Barker, J. Chem. Soc. **99**, 1328.
1206) Benrath u. Wainoff, Z. phys. Chem. **77**, 257.
1207) Faasch, Diss. Rostock.
1208) Pogany, Diss. Budapest. Tabl. ann. internat. II (1911) S. 132.
1209) Schubnikow, Z. Kryst. **50**, 19.
1210) Speranski, Z. phys. Chem. **78**, 86.
1211) Le Blanc u. Schmandt, Z. phys. Chem. **77**, 614; Le Blanc, Z. phys. Chem. **86**, 334.
1212) Richards u. Kelley, Proc. Amer. Acad. **47**, 171; J. Amer. Chem. Soc. **33**, 847.
1213) Le Bel, Compt. rend. **153**, 1081.
1214) Kremann, Wien. Akad. Ber. **120**, IIb, 339.
1215) Berge, Sprechsaal **44**, 581.
1216) Frilley, Rev. Métallurgie **8**, 476.

1217) Monnartz, Metallurgie **8**, 161, 193.

1912.

1218) Greenwood, Z. Elektrochem. **18**, 319.
1219) Lüttig, Ann. Phys. [4] **38**, 43.
1220) de Gramont, Compt. rend. **155**, 276.
1221) Owen, Ann. Phys. [4] **37**, 657.
1222) Le Blanc u. Weyl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2300.
1223) Adler, Z. phys. Chem. **80**, 385.
1224) Weber, Ann. Phys. [4] **36**, 624.
1225) Peters, Z. anorg. Chem. **77**, 137.
1226) Russell, Phys. Ztschr. **13**, 59.
1227) Loria, Ann. Phys. [4] **38**, 889.
1228) Gröger, Z. anorg. Chem. **76**, 30.
1229) Golblum u. Terlikowski, Bull. soc. chim. [4] **11**, 103.
1230) Grinakowski, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 802.
1231) Halse, Chemiker-Ztg. **36**, 962.
1232) M. A. Graham, Amer. Chem. J. **48**, 145.
1233) Weber, Ann. Phys. [4] **36**, 624.
1234) Wolff, D. R. P. 244320, 252039, 252833, 262049 (1910—1912).
1235) Weinland u. Büttner, Z. anorg. Chem. **75**, 293.
1236) Späth, Monatsh. f. Chem. **33**, 235.
1237) Ley u. Ficken, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 377.
1238) Hugounenq u. Morel, Compt. rend. **154**, 119.
1239) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 3061.
1240) Werner, Arch. sci. phys. nat. Gen. [4] **32**, 457.
1241) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 865.
1242) Costachescu, Ann. scient. Univ. Jassy **7**, 87; Chem. Centralbl. 1912, I, 1970.
1243) Moles u. Gomez, Z. phys. Chem. **80**, 513.
1244) Beckmann, Z. anorg. Chem. **77**, 90.
1245) Bleyer u. Moormann, Z. anorg. Chem. **76**, 70,
1246) Fichter u. Oesterheld, Z. anorg. Chem. **76**, 347.
1247) Heydweiller, Ann. Phys. [4] **37**, 739.
1248) Tutton u. Porter, Z. Kryst. **51**, 53.
1249) Amadori, Atti. R. Acc. dei Linc. Roma [5] **21**, I, 667; **22**, I, 453, 609.
1250) Strömholm, Z. anorg. Chem. **75**, 277.
1251) Meneghini, Gazz. chim. ital. **42**, I, 134.
1252) Müller u. Sauer, Z. Elektrochem. **18**, 844.
1253) Golblum u. Lew, J. chim. phys. **10**, 310.
1254) Müller u. Sauer, Z. Elektrochem. **18**, 844.
1255) Büttner, Sprechsaal **44**, 669.
1256) Orlow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 1576, 1598; Chem. Centralbl. 1913, I, 871, 872.
1257) Riesenfeld, Z. anorg. Chem. **74**, 48.
1257a) Zeltner, Privatmittlg. nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer S. 557.

1913.

1258) Askenasy u. Révai, Z. Elektrochem. **19**, 344.
1259) Burgess u. Waltenberg, Z. anorg. Chem. **82**, 361.
1260) Dewar, Proc. Roy. Soc. Lond. A. **89**, 158.
1261) Moseley, Phil. Mag. [6] **26**, 1024; **27**, 703.
1262) Piccard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2477.
1263) Traube u. Passarge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1505.
1264) Shaeffer u. Jones, Amer. Chem. J. **49**, 207.
1265) Kremann u. Noß, Monatsh. Chem. **34**, 7.
1266) Garrett, J. Chem. Soc. **103**, 1433.
1267) Rothaug, Z. anorg. Chem. **84**, 165.
1268) Wöhler u. Wehrung, Kolloid-Ztschr. **11**, 241.
1269) Bunce u. Finch, J. phys. chem. **17**, 769.
1270) Ruff, Z. anorg. Chem. **82**, 373.
1271) Dima, Compt. rend. **156**, 1366.

1272) Meneghini, Gazz. chim. ital. **43**, I, 81.
1273) Hertkorn, D. R. P. 265046.
1274) Chaumat, D. R. P. 265170.
1275) v. Fedorow, Z. Kryst. **52**, 626.
1276) Sénéchal, Compt. rend. **153**, 552.
1277) Massol u. Faucon, Compt. rend. **157**, 332.
1278) Feytis, Compt. rend. **156**, 886.
1279) Howard u. Jones, Amer. Chem. J. **48**, 500.
1280) Recoura, Compt. rend. **157**, 1525.
1281) Weinland u. Reihlen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3148.
1282) Weinland u. Reihlen, Z. anorg. Chem. **82**, 426.
1283) Calcagni, Atti. R. Acc. dei Linc. Roma [5] **22**, II, 157.
1284) Dhar, Z. anorg. Chem. **80**, 43.
1285) Jovitschitsch, Monatsh. Chem. **34**, 225.
1286) Barbieri, Atti. R. Accad. dei Linc. Roma [5] **22**, I, 867.
1287) Orlow, Z. anorg. Chem. **79**, 365.
1288) v. Hevesy u. Paneth, Z. anorg. Chem. **82**, 323.
1289) Heydweiller, Ann. Phys. [4] **41**, 499.
1290) Duffour, Compt. rend. **156**, 1022.
1291) Strömholm, Z. anorg. Chem. **80**, 155.
1292) Reinitzer, Z. angew. Chem. **26**, 456.
1293) Büchner u. Prins, Z. phys. Chem. **81**, 113.
1294) Terni, Gazz. chim. ital. **43**, II, 63.
1295) Orlow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 511; Chem. Centralbl. 1913, II, 1009.
1296) Forbes u. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1527.
1297) Hantzsch u. Garrett, Z. phys. Chem. **84**, 321.
1298) C. F. Boehringer u. Söhne, D. R. P. 251694; Z. Elektrochem. **19**, 248.
1299) Auerbach u. Pick, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **45**, Heft 2.
1300) Cornec, Ann Chim. Phys. [8] **29**, 491; **30**. 63.
1301) Wyrouboff, Ann. Chim. Phys. [8] **30**, 633.
1302) Dubrisay, Compt. rend. **156**, 1902.
1303) Margaillan, Compt. rend. **157**, 994.
1304) R. u. F. Borchers, D. R. P. 255919.
1305) Parr, J. Ind. Engin. Chem. **4**, 844.
1306) Haynes, J. Ind. Engin. Chem. **2**, 397 (1910); **5**, 189.
1306a) Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 859.

1914.

1307) Tiede u. Birnbräuer, Z. anorg. Chem. **87**, 149.
1308) Schübel, Z. anorg. Chem. **87**, 81.
1309) Schmidt, Chem. News **109**, 38.
1310) Rathert, Z. phys. Chem. **86**, 567.
1311) Flade, Z. phys. Chem. **88**, 569.
1312) Dieckmann u. Hanf, Z. anorg. Chem. **86**, 301.
1313) Bennet u. Turner, J. Chem. Soc. **105**, 1057.
1314) Kurilow, Kolloid-Ztschr. **14**, 171.
1315) van Pelt, Bull. soc. chim. Belg. **28**, 101.
1316) Endell u. Rieke, Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1914, S. 246.
1317) Jowitschitsch, Compt. rend. **158**, 872.
1318) Kanolt, Z. anorg. Chem. **85**, 1.
1319) Weinland u. Ensgraber, Z. anorg. Chem. **84**, 368.
1320) Sénéchal, Compt. rend. **159**, 243.
1321) Kling, Florentin u. Huchet, Compt. rend. **159**, 60.
1322) Plate, Atti. R. Accad. dei Linc. Roma [5] **23**, I, 506.
1323) Colani, Compt. rend. **158**, 794.
1324) Werner, Ann. Chem. **405**, 212.
1325) Werner, Ann. Chem. **406**, 261.
1326) Freundlich u. Pape, Z. phys. Chem. **86**, 458.
1327) Dubsky, J. prakt. Chem. [2] **90**, 61.
1328) Costachescu, Ann. sci. Univ. Jassy **8**, 16, 23; Chem. Centralbl. 1914, I, 2141.

1329) Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 655.
1330) Spitalsky, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 566; Chem. Centralbl. 1914, II, 376.
1331) Wienhaus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 322.
1332) Barre, Compt. rend. **158**, 495.
1333) Cavazzi, Gazz. chim. ital. **44**, I, 448.
1334) Artemjew, Z. Kryst. **54**, 174.
1335) Morgan u. Schramm, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1845.
1336) Paal u. Brünjes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2211.
1337) Riesenfeld u. Mau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 548.
1338) Dieckmann u. Hanf, Z. anorg. Chem. **86**, 291.
1339) Grohmann u. Co., D. R. P. 277855.
1340) Tammann, D. R. P. 270750.

1915.

1341) Heydweiller, Z. anorg. Chem. **91**, 66.
1342) Nagel jr., J. phys. Chem. **19**, 331.
1343) Wedekind u. Horst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 105.
1344) Mixter, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **39**, 295; Z. anorg. Chem. **92**, 363.
1345) Zentralst. f. wiss.-techn. Untersuchungen G. m. b. H., D.R.P. 288496.
1346) Hedvall, Z. anorg. Chem. **93**, 313.
1347) Triantaphyllides, Diss. Berlin; Rosenheim u. Triantaphyllides, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 582.
1348) Mawrow u. Zonew, Z. anorg. Chem. **93**, 311.
1349) Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 281996.
1350) Barbieri, Atti. R. Acc. dei Linc. Roma [5] **24**, I, 605.
1351) Barbieri, Atti. R. Acc. dei Linc. Roma [5] **24**, I, 916.
1352) Mandal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 2055.
1353) Moles u. Gomez, Z. phys. Chem. **90**, 594.
1354) Given, J. of Ind. and Engin. Chem. **7**, 324.
1355) Milbauer u. Kohn, Z. phys. Chem. **91**, 410.
1356) Strömholm, Z. anorg. Chem. **90**, 361.
1357) Isham u. Vail, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 902.
1358) Neidle u. Witt, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2360.
1359) van Eck, Chem. Weekblad **12**, 6.
1360) Th. Goldschmidt A. G., D. R. P. 283636, 285423.
1361) Giebelhausen, Z. anorg. Chem. **91**, 251.
1362) Schirmeister, Stahl u. Eisen **35**, 649, 873, 996.
1362a) v. Hevesy u. Rona, Z. phys. Chem. **89**, 303.

1916.

1363) Newbery u. Pring, Proc. Roy. Soc. London A **92**, 276.
1364) Siegbahn u. Stenström, Phys. Ztschr. **17**, 48, 318.
1365) Bennet u. Burnham, Z. Elektrochem. **22**, 377.
1366) Anderson u. Riffe, J. Ind. Eng. Chem. **8**, 24.
1367) W. Traube u. Goodson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1679.
1368) W. Traube u. Passarge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1692.
1369) Kurilow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 469; Chem. Centralbl. 1916, I, 919.
1370) Wood u. Black, J. Chem. Soc. **109**, 164.
1371) Bancroft, Chem. News **113**, 113.
1372) Tschitschibabin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 703; Chem. Centralbl. 1916, I, 920.
1373) Sone u. Ishiwara, Chem. News **113**, 305.
1374) Milbauer, Chemiker-Ztg. **40**, 587.
1375) Beutel, Österr. Chem. Ztg. [N. F.] **19**, 123.
1376) Sommer, Z. anorg. Chem. **94**, 70.
1377) Weinland u. Spanagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1003.
1378) Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1539.
1379) Mandal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1307.
1380) Fry u. Donnelly, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1923.
1381) Köhler, Z. anorg. Chem. **96**, 207.
1382) Swensson, Z. phys. Chem. **91**, 624.

1383) Watkins u. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2626.
1384) Goldberg, D. R. P. 303165.
1385) K. A. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1650.
1386) Haynes, Chem. News **113**, 162; J. Ind. Engin. Chem. **9**, 974 (1917).
1386a) van Name u. Hill, Amer. J. of Sci. (Sill.) [4] **42**, 301.

1917.

1387) Ericson-Aurén, Phil. Mag. [6] **33**, 471.
1388) Forbes u. Richter, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1140.
1389) Roth, D. R. P. 298235.
1390) Ephraim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1069.
1391) Ephraim u. Wagner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1088.
1392) Wöhler u. Martin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 595.
1393) Neidle u. Barab, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1961 u. **39**, 71.
1394) Joseph u. Rae, J. Chem. Soc. **111**, 196.
1395) Permutit A.-G., D. R. P. 300209.
1396) Ley u. Ficken, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1135.
1397) Ephraim u. Millmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 529.
1398) Jaeger, Chem. Weekbl. **14**, 706; Proc. Kon. Akad. Amst. 1917, 30. Juni.
1399) Jänecke, Z. Elektrochem. **23**, 49.
1400) Reid, Journ. Ind. and Engin. Chem. **9**, 488.
1401) Datta u. Dhar, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1303.
1401a) Bock, Kolloid-Ztschr. **20**, 145.

1918.

1402) Vegard u. Schjelderup, Ann. Phys. [4] **54**, 146.
1403) Ruff u. Foehr, Z. anorg. Chem. **104**, 27; Foehr, Diss. Techn. Hochsch. Breslau.
1404) Pasel, D. R. P. 304126, 304159.
1404a) Fry u. Donnelly, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 478.

1919.

1405) Hein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 195.
1406) Mandal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 330.
1407) Vis, D.R.P. 310562.
1408) Slade u. Higson, J. Chem. Soc. **115**, 205.

Abgeschlossen im August 1919.

J. Koppel.

Kolloidchemie des Chroms.

Kolloides Chrom.

Das kolloide metallische Chrom ist bisher nur durch Zerteilung des kompakten Metalls, und zwar sowohl durch mechanisch-chemische Dispersion als auch durch elektrische Zerstäubung gewonnen worden.

Für die Zerteilung des Chroms bis zur ultramikroskopischen Größe seiner Teilchen durch mechanisch-chemische Dispersion kommt vor allen Dingen der von Kužel[1]) eingeschlagene Weg in Betracht, der nicht nur für das Chrom von Wichtigkeit ist, sondern auch für eine große Reihe von anderen metallischen Elementen und außerdem für die gesamte Kolloidchemie von Bedeutung geworden ist insofern, als hierdurch gezeigt wurde, daß die kolloiden Metalle Koagulationsprodukte bilden können, deren unmittelbare Rückverwandlung in ein Sol wohl gelingt. Bisher galten nämlich die aus ihren kolloiden Lösungen ausgefällten Metalle für irresoluble Kolloide, deren abermalige Überführung in ein Sol nur auf dem Wege über das Metallsalz und dessen erneuter Reduktion oder mittels elektrischer Zerstäubung vorgenommen werden könnte.

Über die Herstellung von Lösungen kolloider Metalle gibt Kužel etwa folgendes an:

Eine Anzahl von technisch wichtigen Metallen, die sich namentlich durch ihren hohen Schmelzpunkt auszeichnen, konnten bisher in der Regel nur in kleineren Mengen unter Anwendung umständlicher Verfahren im kolloiden Zustand hergestellt werden. Es sind dies folgende Elemente: Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Vanadin, Tantal, Niob, Titan, Bor, Silicium, Thorium, Zirkon, Platin, Osmium und Iridium, zu deren Kolloiden man bisher meistens auf dem Wege der elektrischen Zerstäubung gelangte. Das neue Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß diese Elemente, gleichviel ob sie im kristallinischen oder amorphen Zustande zur Anwendung gelangen, leicht in Sole oder Gele übergehen, wenn man sie in feinstpulveriger Form längere Zeit hindurch unter mäßigem Erwärmen und kräftigem Rühren in abwechselnder Aufeinanderfolge mit verdünnten Lösungen verschiedener Reagentien behandelt. Bedingung für ein vollständiges Gelingen ist, daß die in den kolloiden Zustand überzuführenden Elemente schon vorher in der feinsten durch mechanische Bearbeitung erzielbaren Verteilung vorliegen, insbesondere dann, wenn es sich um kristallinische Ausgangsstoffe handelt. Auch die bei der Kathodenzerstäubung nach Bredig und Haber oder nach Billitzer entstehenden, nicht kolloid gelösten, gröberen Teile der Metalle eignen sich sehr gut als Ausgangsstoff. Die Aufeinanderfolge der einwirkenden verdünnten Lösungen wird zweckmäßig so eingerichtet, daß auf eine Lösung von

saurem Charakter immer eine solche von basischem oder neutralem Charakter folgt, wobei man zwischen die einzelnen Behandlungen zweckmäßig jedesmal ein Auswaschen mit destilliertem Wasser oder solchen organischen Flüssigkeiten (z. B. Alkoholen) einschiebt, welche ein Lösungsmittel für die angewandten Säuren bzw. Basen bilden, und so lange auswäscht, bis schon gebildetes Sol gerade anfängt, in kolloide Lösung zu gehen. Als saure Lösungen dienen $^1/_2$- bis 20proz. Lösungen anorganischer oder organischer Säuren oder saurer Salze. Als alkalische Lösungen dienen $^1/_2$- bis 10proz. Lösungen anorganischer oder starker organischer Basen sowie von Salzen mit alkalischer Reaktion. An Stelle der alkalischen Lösungen können auch, aber mit weniger gutem Erfolge, neutrale Salzlösungen angewandt werden. Als Lösungsmittel für die Säuren und Basen können auch solche organischen Flüssigkeiten dienen, welche das Imbibitionswasser bei den Solen und Gelen vertreten können, z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin usw. War der Ausgangsstoff fein genug gepulvert, so findet man in der Regel, daß schon nach der zweiten bis vierten Doppelbehandlung das Metall meist vollständig oder unter Hinterlassung eines nur geringen Restes als Kolloid mit destilliertem Wasser in Lösung geht. Aus dieser kolloiden Lösung ist es durch Zusatz von geringen Mengen von Elektrolyten, z. B. Kochsalz, leicht und vollständig fällbar und kann dann durch Absitzenlassen, Dekantieren, vorsichtiges Absaugen auf einer Nutsche als dunkelgefärbte Masse (und resolubles Kolloid) erhalten werden.

Die nach diesem Verfahren durch geringen Elektrolytzusatz ausgefällten Metallkolloide haben, wenn sie bis zu einem bestimmten Grade von dem Lösungsmittel, in welchem sie suspendiert waren, befreit sind, plastische Eigenschaften. Aus ihren plastischen Massen lassen sich durch Pressen feine Fäden herstellen, die z. B. in der Beleuchtungstechnik als Glühfäden in den elektrischen Lampen Verwendung finden.

Über das auf diesem Wege gewonnene kolloide Chrom ist Näheres nicht bekannt geworden.

Auch durch elektrische Zerstäubung läßt sich Chrom als kolloide Lösung erhalten. Von den zahlreichen Verfahren eignet sich für Chrom nur das von The Svedberg[2]) ausgearbeitete. Danach verbindet man die Sekundärspule eines Funkeninduktoriums unter Parallelschaltung eines Kondensators mit zwei Elektroden, welche in die Flüssigkeit (Wasser oder irgendein geeignetes organisches Lösungsmittel) eintauchen, in der die Zerstäubung vorgenommen werden soll. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich das zu zerstäubende Metall in feiner Verteilung: in granuliertem Zustande, als zerschnittener Draht oder auch als Folie. Beim Schließen des elektrischen Stromes beginnt ein Funkenspiel zwischen den Teilchen, die Flüssigkeit färbt sich entsprechend, und nach kurzer Zeit ist das Sol entstanden.

Vom Chrom stellte Svedberg das Isobutylalkosol auf diese Weise dar. Es ist eine im durchgehenden Lichte braunschwarze Flüssigkeit, die ein bis zwei Wochen haltbar ist.

Kolloides Chromihydroxyd.

Eine Lösung des kolloiden Chromihydroxyds wurde zuerst von Graham[3]) dargestellt. Er hatte beobachtet, daß eine Lösung von Chromtrichlorid in Wasser, bei welcher, wenn sie auf den Dialysator gebracht wird, sowohl

Chrom als auch Chlor in gleichem Maße hindurchdiffundieren, frisch gefälltes Chromihydroxyd bis zu einem gewissen Grade aufzulösen vermag und sich dabei tiefgrün färbt. Unterwirft man nun diese Auflösung der Dialyse, so erhält man nach mehreren Wochen eine kolloide Lösung von Chromihydroxyd, welche auf etwa 30 Äquivalent Oxyd nur noch 1 Äquivalent Säure enthält, während anfangs auf 1 Äqu. Säure 11,5 Äqu. Oxyd kamen. Diese kolloide Flüssigkeit ist dunkelgrün gefärbt und kann, ohne Veränderungen zu erleiden, erhitzt oder auch mit Wasser beliebig verdünnt werden. Zusätze von Elektrolyten rufen natürlich leicht Koagulation hervor.

Die Verhältnisse bei der Dialyse einer Auflösung von Chromihydroxyd in Chromtrichlorid sind später von Neidle und Barab[4]) noch einmal einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Sie führten unterbrochene (größere Abstände zwischen den einzelnen Erneuerungen des Waschwassers) und ununterbrochene Dialysen in Dialysatoren mit Pergamentmembranen durch und fanden, daß bei der unterbrochenen Dialyse das Verhältnis von Chrom zu 3Chlor im Diffusat immer größer als 1 war und um so größer wurde, je länger man die Zeitabstände zwischen dem Wechsel der Waschwässer machte, daß also auch Chromhydroxyd durch die Membran ging. Nach 8 Wochen waren nur noch etwa 6 Proz. der ursprünglich verwendeten Menge von Chromhydroxyd über der Membran, außerdem aber auch Elektrolyt. Die Dialyse läßt sich so lange fortsetzen, bis gar kein Kolloid mehr über der Pergamentmembran verbleibt. Bei der ununterbrochenen Dialyse vergrößert sich das Verhältnis von Chrom zu 3Chlor im Diffusat ebenfalls zunächst, und zwar bis 1,5, nimmt dann aber ab und wird schließlich null. Wird die ununterbrochene Dialyse fünf Wochen lang durchgeführt, so vergrößert sich, ohne daß bedeutendere Verluste an Chrom eintreten, die Reinheit des Kolloids; es verbleiben etwa 75 Proz. des ursprünglichen Kolloids auf der Membran. Durch Verringerung der Zeitabstände beim Wechseln der Waschwässer lassen sich noch bessere Ergebnisse erzielen. Neidle und Barab erklären das verschiedene Verhalten des Chromhydroxyds bei der unterbrochenen und ununterbrochenen Dialyse dadurch, daß die Teilchen bei der unterbrochenen Dialyse nicht genügend schnell anwachsen sollen, um von der Membran zurückgehalten zu werden, was jedoch bei der ununterbrochenen Dialyse der Fall ist. Diese Erklärung ist aber nicht einwandfrei, da nicht alle in Betracht kommenden Umstände und Faktoren berücksichtigt werden.

Neidle und Barab haben dann kolloide Lösungen von Chromihydroxyd auf einem etwas anderen Wege hergestellt. Sie gehen aus vom Chromichlorid allein und benutzen dessen bei höheren Temperaturen gegenüber Zimmertemperatur schneller und weiter vorgeschrittene hydrolytische Spaltung in Chromhydroxyd und Salzsäure zu ihrer Darstellung. Durch Dialyse bei Kochtemperatur gelangen sie schon nach wenigen Stunden zu einer kolloiden Lösung von weit größerer Reinheit, als sich durch zehnwöchiges, ununterbrochenes Dialysieren einer Lösung von Chromhydroxyd in Chromtrichloridlösung bei Zimmertemperatur erreichen ließ.

Ebenfalls die hydrolytische Spaltung der Chromsalze benutzte Biltz[5]) zur Darstellung von kolloidem Chromihydroxyd. Seiner Methode, welche auch die Herstellung verschiedener sonst schwer zugänglicher kolloider Metallhydroxydlösungen, z. B. des Zirkonhydroxyds, ermöglicht, liegt die Beobachtung zugrunde, daß im allgemeinen von den Anionen das Chlorion am stärksten fällend bzw. gelatinierend auf kolloide Lösungen wirkt, das Sulfation

schon schwächer und das Nitration am wenigsten ausfällt. Es muß daher besonders vorteilhaft sein für die Darstellung kolloider Metallhydroxyde, die Nitrate der betreffenden Metalle durch Hydrolyse zu zerlegen. Die Nitrate werden nun im gewöhnlichen Dialysator unter dreimaligem täglichen Wechsel des Waschwassers so lange dialysiert, bis im Außenwasser keine Salpetersäurereaktion sich mehr zeigt. Das Verfahren besitzt aber den Nachteil, daß die konzentrierteren Kolloidlösungen nie völlig nitratfrei und daß die nitratfreien Kolloidlösungen häufig nur äußerst verdünnt zu erhalten sind. In den konzentrierteren Lösungen ist die hydrolytische Spaltung noch nicht genügend weit vorgeschritten, so daß ein Teil des Metallnitrats als Elektrolyt durch die Membran in das Waschwasser hindurchdiffundiert, oder es bilden sich teilweise auch basische Nitrate, die ihrerseits dann nicht weiter hydrolytisch spaltbar sind und nun entweder, wenn sie Elektrolyte sind, durch die Membran hindurchdiffundieren, oder aber, wenn sie als Kolloide vorliegen und demgemäß nicht diffundieren, das Nitration bei sich behalten.

Kolloides Chromihydroxyd, nach diesem Verfahren hergestellt, bildet eine dunkelgrüne, klare, neutral reagierende Lösung, in welcher jedoch das Nitration noch nachweisbar bleibt.

Auf einem von den erwähnten grundsätzlich verschiedenen Wege gelangte Paal[19]) zu Lösungen des kolloiden Chromioxydes. Bei Gelegenheit des Studiums der Reduktion organischer und anorganischer Stoffe mittels Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem, durch lysalbinsaures oder protalbinsaures Natrium geschützten Palladium als Wasserstoffüberträger, wurde auch die Reduktion von Schwermetalloxyden untersucht. Das Verfahren ist kurz folgendes: in einem luftdicht verschließbaren, länglichen Gefäß, der sogenannten Paalschen Reduktionsente wird eine Lösung von kolloidem Palladium, über der sich eine Wasserstoffatmosphäre befindet, mit dieser solange zunächst kräftig durchgeschüttelt, als sie noch Wasserstoff aufzunehmen vermag. In das gleiche Gefäß wird sodann die zu reduzierende Lösung unter Vermeidung des Zutrittes von Luftsauerstoff eingeführt, die Reduktionsente mit einer Gasbürette verbunden, in welcher sich ebenfalls reiner Wasserstoff befindet, und solange weiter kräftig geschüttelt, als noch Wasserstoff aufgenommen wird. Der verbrauchte Wasserstoff läßt sich an der Gasbürette ablesen, und daraus der Reduktionsvorgang berechnen.

Die Reduktion von Ammoniumchromat in wässeriger Lösung mit kolloidem Palladium verlief im Gegensatz zu der überwiegend größten Zahl früher durchgeführter Reduktionen sehr langsam und dauerte mehrere Tage, ohne jedoch quantitativ zu sein. Neben unverändertem Chromat trat als Reduktionsprodukt bei allen Versuchen Chromioxydhydrat auf. Ohne Vorhandensein von Schutzkolloid scheidet sich das gebildete Chromoxydhydrat als reversibles Gel ab, das einen großen Teil des kolloid gelösten Palladiums adsorbiert enthält und nach dem Abfiltrieren sich in Wasser wieder zu einer schwarzgrünen kolloiden Lösung verteilt. Wird dagegen bei der Reduktion protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid verwendet, so bleibt ein Teil des Chromoxydhydrates in Lösung, außerdem protalbinsaures Natrium und unverändertes Chromat, ein anderer Teil des Reduktionsprozesses jedoch fällt teils als reversibles teils als irreversibles Gel aus, welches fast die Gesamtmenge des kolloiden Palladiums und ferner protalbinsaures Natrium adsorbiert enthält. Die zu Chromhydroxyd reduzierte Menge betrug 30 bis 40 Proz. des angewendeten Ammoniumchromates.

Die physikalischen Eigenschaften der kolloiden Chromihydroxydlösungen sind eingehend von Biltz[5]) untersucht worden. Bei seinen Versuchen über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe fand er, daß im allgemeinen kolloide Metallhydroxyde positiv aufgeladen sind, während die übrigen Kolloide unabhängig von ihrer chemischen Natur (kolloide Metalle, Metalloide, Sulfide und Salze) gegenüber Wasser negative Ladung tragen. Chromhydroxyd wandert also beim Durchgang des elektrischen Stromes durch seine kolloide Lösung (ebenso wie z. B. Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd, Cerhydroxyd) zur Kathode. Diese Beobachtungen bestätigen und erweitern die Ergebnisse, die schon vorher Picton und Linder[6]) und Lottermoser[7]) für das kolloide Chromhydroxyd festgelegt hatten. Da die Fällbarkeit der Kolloide ganz allgemein auf einem Ausgleich ihrer elektrischen Ladungen beruht, so werden natürlich kolloide Chromoxydlösungen durch alle Kolloide zur Ausflockung gebracht, die durch negative Ladungen in Lösung gehalten werden. Hierbei ist ein Fällungsoptimum zu beobachten, wie folgende Tabellen von Biltz zeigen:

Je 10 ccm Goldlösung = 1,4 mg Gold wurden mit 5 ccm kolloider Chromoxydlösung variabler Konzentration gemischt.

mg Cr_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach dem Mischen
5,5 2,2 1,1	keine Fällung
0,55	großflockiger Purpur, Lösung schwach rosa
0,11	feinflockiger Purpur, völlige Fällung
0,055	äußerst feine Flocken, sehr langsames Absetzen
0,011	äußerst schwache bläuliche Trübung

Je 10 ccm kolloider Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3 wurden mit je 5 ccm kolloider Chromhydroxydlösung variabler Konzentration gemischt.

mg Cr_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach 30 Minuten
5,5	Flockung, Lösung rot
2,75	völlige Fällung
1,1	Fällung, Lösung gelb
0,55	Lösung trübe und rot, Fällung
0,11	äußerst geringe Fällung, Lösung sehr trübe

Auf Grund dieser und noch vieler weiterer Untersuchungsreihen leitete Biltz die für die gesamte Kolloidchemie wichtigen Sätze ab, daß zur gegenseitigen völligen Ausfällung elektrisch entgegengesetzt geladener Kolloide die Innehaltung bestimmter Mengenverhältnisse nötig ist; bei der Einwirkung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide in wechselnden Mengenverhältnissen ist ein Optimum der Fällungswirkung zu bemerken; bei Überschreitung der günstigsten Fällungsbedingungen nach beiden Richtungen hin findet überhaupt keine Ausfällung mehr statt.

Die kolloiden Lösungen von Chromhydroxyd bestehen im wesentlichen aus Amikronen, die ultramikroskopisch erkennbaren Teilchen stehen dagegen an Zahl zu den ultramikroskopisch nicht sichtbaren Teilchen in meist ganz untergeordnetem Verhältnis. Die kolloiden Lösungen des Chromhydroxyds sind, wie im allgemeinen, um so homogener und ärmer an ultramikroskopisch

erkennbaren Teilchen, je geringer die Anfangskonzentration der Chromsalzlösung war.

Beim Ausfällen der Kolloide aus ihren Lösungen sedimentieren sie fast stets als flockige, amorphe, etwas gelatinöse Niederschläge. Bei Innehaltung bestimmter Bedingungen gelingt es jedoch, die ganze Lösung zu einer einheitlichen steifen Gallerte erstarren zu lassen. Beim Gel der Kieselsäure ist das schon lange bekannt. Eine einheitlich zusammenhängende, steife, grüngefärbte Chromoxydgallerte haben Bunce und Finch[8]) erhalten. Sie lösen zu diesem Zwecke einen Teil Chromalaun oder auch Chromichlorid in 20 Gewichtsteilen Wasser auf und fügen allmählich einen Gewichtsteil Natriumacetat hinzu. Wenn man dann die Lösung eine Minute lang aufkocht und nach dem Abkühlen so lange eine Kalium- oder Natriumhydroxydlösung hinzugibt (Konzentration 1 : 3), bis die Lösung eben alkalisch reagiert, so wird die vorher violett gefärbte Flüssigkeit grün und erstarrt innerhalb 20 Minuten zu einer steifen Gallerte. Wendet man an Stelle von Alkalilaugen Ammoniak an, so geht die Farbe der Flüssigkeit nach Rot über und das Erstarren tritt erst nach 12 Stunden ein. Ohne daß die Bildung der Gallerte wesentlich beeinträchtigt würde, können die Chromsalz- und Natriumacetatkonzentrationen in weiten Grenzen schwanken.

Rühren verhindert die Bildung der Chromoxydgallerte. Läßt man sie gefrieren, so zerfällt sie beim Auftauen in einen Niederschlag und eine darüberstehende wässerige Schicht; desgleichen beim Erhitzen mit Wasser. Diese Chromoxydgallerten können ebenso wie z. B. die Kieselsäuregallerten allmählich eintrocknen und werden dann fest und glasig. In Salzsäure lösen sie sich und können sich beim Neutralisieren, vorausgesetzt, daß genügend Natriumacetat vorhanden ist, wieder bilden.

Ausgefälltes Chromhydroxydgel wird durch Alkalien peptisiert, wie Nagel[9]) gezeigt hat und wie später durch Bancroft[20]) bestätigt wurde. Bancroft hat auch darauf hingewiesen, daß sich durch Alkalien peptisiertes Chromoxydhydrat mittels Kollodiumfilter abfiltrieren läßt, und daß peptisiertes Hydrat nach längerem Stehen aus den Alkalilösungen wieder vollständig ausfällt. Das peptisierte Chromhydroxyd vermag bis zu einem gewissen Grade Ferrihydroxyd, Manganhydroxyd, Kobalthydroxyd, Nickelhydroxyd, Kupferhydroxyd und Magnesiumhydroxyd zu adsorbieren und diese Hydroxyde in kolloider Lösung zu erhalten. Chromhydroxyd wirkt also als Schutzkolloid. Wenn dagegen die angeführten Hydroxyde in größeren Mengen vorhanden sind, so fällen sie das Chromhydroxyd aus seinem alkalischen Sol aus, und die ehemals grüne Flüssigkeit wird farblos.

Daß die Auflösungen von Chromhydroxyd in Alkalien als Peptisationen aufzufassen sind und nicht als Lösungen von Alkalichromiten, hatten schon vorher Fischer und Herz[10]) nachgewiesen. Der Beweis für diese Anschauung liegt in der Beobachtung, daß die alkalischen Lösungen von Chromhydroxyd durch Elektrolyte genau so wie die Kolloidlösungen fällbar sind, daß die Leitfähigkeit dieser alkalischen Chromhydroxydlösungen nach dem Ausfällen des Chromhydroxyds mittels Erwärmung nicht verändert ist und daß eine aus Chromchlorid und Alkalilauge im Überschuß hergestellte Lösung gegen reines Wasser nicht dialysiert. (Vgl. S. 118.)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Chromhydroxydgels sind von Siewert[11]) und van Bemmelen[12]) genauer untersucht worden. Das aus sehr verdünnten Lösungen eines blauen Chromsalzes erhaltene

Gel befindet sich in dem am wenigsten dichten Zustande und ist daher sowohl in Säuren als auch in Basen am leichtesten löslich. Das ausgefällte Kolloid adsorbiert Säuren, Basen und Salze kräftig und kann von diesen durch Auswaschen nicht mehr vollständig befreit werden. Es besitzt gegenüber anderen anorganischen Kolloiden einen sehr hohen Wassergehalt, welcher nicht als Hydratwasser, sondern als Adsorptionswasser aufzufassen ist und demgemäß von den Temperaturbedingungen und den Tensionsverhältnissen des Wasserdampfes seiner Umgebung abhängt (vgl. S. 114ff.). Das in einem mit Wasserdampf gesättigten Medium befindliche Chromoxydgel enthält bei Zimmertemperatur etwa 12 bis 13 Molekeln H_2O und bei 100° noch etwa 6 Molekeln H_2O auf eine Molekel Cr_2O_3. In einem trockenen Medium über Schwefelsäure waren nach mehreren Tagen bei Zimmertemperatur noch ungefähr $7H_2O$ und bei 100° noch annähernd $4H_2O$ auf $1Cr_2O_3$ vorhanden. Auch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen hält es das Wasser sehr zähe zurück und besitzt unter sonst gleichen Bedingungen einen höheren Wassergehalt als die Gele von Kieselsäure, Zinnsäure, Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxyd, gleichzeitig aber wird es wie im allgemeinen alle anorganischen Kolloide weniger reaktionsfähig und schwerer löslich in Säuren und besonders in Alkalien. Die Ergebnisse der Untersuchungen van Bemmelens sind später von Baikow[13]) nachgeprüft und vollauf bestätigt worden.

Die Kenntnis des kolloidchemischen Verhaltens von Chromhydroxyd ist erforderlich und von Bedeutung für die analytische Chemie. Im Gange der Analyse wird das Chrom meist als Hydroxyd nachgewiesen und bestimmt. Unter gewissen Bedingungen nun fällt das Chromhydroxyd nicht aus, ja es kann sogar, wenn es in größeren Mengen neben Eisen und Aluminium vorhanden ist, für die Hydroxyde dieser Elemente als Schutzkolloid wirken und auch deren Ausfällung verhindern, wie Reinitzer[14]) gezeigt hat. (Vgl. S. 124.)

Andere kolloide Chromverbindungen.

Durch eine Reihe von Reaktionen, z. B. bei der Einwirkung von Jodkalium auf eine reine, schwefelsäurefreie, wässerige Chromsäurelösung, ferner durch Einleiten von Stickoxyd in eine wässerige Kaliumbichromatlösung bildet sich, im letzten Falle nach der Reaktionsgleichung

$$2K_2Cr_2O_7 + 2NO \rightarrow 2KNO_3 + K_2CrO_4 + Cr_2O_3 \cdot CrO_3$$

eine tiefbraun gefärbte Substanz, welche sowohl Chromsäure als auch Chromihydroxyd enthält im Verbindungsverhältnis $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$, also ein basisches Chromichromat (vgl. S. 398). Meerburg[15]) hat gezeigt, daß es sich hier um eine kolloide Verbindung handelt, bei der sich ebenso wie beim kolloiden Chromhydroxyd der Wassergehalt nach den Temperaturbedingungen und den Tensionsverhältnissen des Wasserdampfes seiner Umgebung, nach dem Alter, der Struktur des Gels usw. richtet. Abweichend jedoch von Chromihydroxyd ist die vorliegende Verbindung schon bei Zimmertemperatur ein irreversibles Kolloid; das einmal abgegebene Wasser vermag sie auch in einem mit Wasserdampf gesättigten Medium nur höchst unvollständig wieder aufzunehmen.

Die kolloide Natur der Chromisulfatschwefelsäuren (vgl. S. 155) wurde von Strong[16]) erkannt. Recoura[17]) hatte von der Fällung der meisten Metallsalze durch die Chrompolyschwefelsäuren berichtet. Strong bestätigte dies

zwar, zeigte jedoch, daß die Chrompolyschwefelsäuren Kolloide sind und daher von den meisten Metallsalzen in ihrer Wirkung als Elektrolyte unter Bildung von Adsorptionsverbindungen ausgefällt werden. Der kolloide Charakter der Chrompolyschwefelsäuren geht daraus hervor, daß sie auch durch Mineralsäuren und durch Wärme zur Koagulation gebracht werden können. Bei der ultramikroskopischen Beobachtung ihrer wässerigen Lösungen zeigen sich zahlreiche glänzende Teilchen, welche sich in lebhaftester Brownscher Bewegung befinden.

In Verbindung mit Magnesium, Calcium, Eisen, Aluminium und Kieselsäure findet sich das Chrom in der Natur als Mineralgel unter dem Namen Wolkonskoit, und zwar in der Nähe der großen Chromeisenerzlager des Urals. Angel[18]) hat die Wolkonskoite näher untersucht und ihre chemische Zusammensetzung ungefähr der Formel $(H_2MgCaFe)_3 \cdot (CrFeAl)_2 \cdot Si_3O_{12}$ entsprechend gefunden. Ihr Wassergehalt ist verschieden und eine Funktion des Feuchtigkeitsgehalts der Luft. Beim Erhitzen auf etwa 300° verlieren sie ihre ursprünglich dunkelgrüne Farbe und werden braunschwarz. Beim Abkühlen tritt die grüne Farbe nicht wieder auf.

Ein künstliches Chromkieselsäuregel läßt sich leicht herstellen durch Zusammenmischen der stark verdünnten Lösung von Natronwasserglas mit einer solchen von grünem Chromchlorid und Dialyse. Dieses künstliche, grüngefärbte Gel verhält sich ebenso wie der Wolkonskoit.

Literatur.

1) Kuzel, D. R. P. 197379 (1905/1908).
2) The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909, S. 413ff.
3) Graham, Phil. Trans. **151**, I, 183 (1861); Liebigs Ann. **121**, 1 (1862); Jahresber. d. Chem. f. 1864, S. 175.
4) Neidle u. Barab, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1961 (1916); **39**, 71 (1917).
5) Wilh. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 4431 (1902); **37**, 1095 (1904); Nachr. d. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen 1906, H. 2, S. 1.
6) Picton u. Linder, Journ. chem. soc. **71**, 572 (1897).
7) Lottermoser, Über anorg. Kolloide. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 6, Stuttgart 1901.
8) Bunce u. Finch, Journ. Phys. Chem. **17**, 769 (1913).
9) C. F. Nagel jr., Journ. Phys. Chem. **19**, 331 (1915).
10) H. W. Fischer u. Herz, Z. anorg. Chem. **31**, 352 (1902); H. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **40**, 39 (1904).
11) Siewert, Z. f. d. ges. Naturw. **18**, 244 (1861).
12) van Bemmelen, Die Absorption. Dresden 1910, S. 77ff.
13) Baikow, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 660 (1907).
14) Reinitzer, Monatsh. f. Chem. **3**, 249 (1882).
15) Meerburg, Z. anorg. Chem. **54**, 31 (1907).
16) Strong, Compt. rend. **150**, 1172 (1910).
17) Recoura, Compt. rend. **135**, 163 (1902).
18) Angel, Z. Krystallographie **52**, 568 (1913).
19) Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2211 (1914).
20) Bancroft, Chem. News **113**, 113 (1916).

Abgeschlossen im Juli 1919.

G. Jander.

Molybdän. Mo.

Atomgewicht des Molybdäns.

Mo = 96,04 (O = 16, Ag = 107,880).

Die Bestimmung des Atomgewichts des Molybdäns ist infolge einer gewissen Charakterlosigkeit dieses Elements eine bisher nur unvollkommen gelöste Aufgabe. Es scheint nämlich kaum eine analytisch brauchbare Verbindung des Mo zu geben, die sich durch ihre Eigenschaften so charakteristisch aus den ähnlichen und chemisch verwandten hervorhebt, daß sie sich in analytisch genügender Reinheit darstellen und außerdem einwandfrei für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung analysieren läßt. So gehen die Oxyde der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mo ohne genügend scharfe Sprünge ineinander über und bilden sich bei geringen Abweichungen der Versuchsbedingungen nebeneinander, möglicherweise auch in Form von festen Lösungen. Die Halogenverbindungen der einzelnen Wertigkeitsstufen lassen sich ebenfalls durch geringe Änderungen der Versuchsbedingungen auseinander darstellen und ineinander überführen. Recht störend ist ferner die große Neigung der Molybdänsäure und vielleicht auch der Halogenide zur Bildung von Isopolysäuren und ähnlichen polymeren Verbindungen.

Es ist schließlich auch nicht ganz zweifellos, ob das gewöhnliche Molybdän nicht von einem ähnlichen Elemente begleitet wird, das nur schwierig von ihm zu trennen ist. Ogawa[30]) will als Begleiter des Mo ein Metall „Nipponium" Np vom Atomgewicht 100 gefunden haben, das dem Mo sehr ähnlich sein soll. Gerber[37]) glaubt ein „Neomolybdän" entdeckt zu haben, ebenfalls vom Atomgewicht 100, das aber mit dem Np Ogawas nicht identisch ist; spektroskopisch ist es von Mo nicht zu unterscheiden. Ob hier etwa isotope Elemente vorliegen, ist ungewiß, zumal Isotopie bisher nur bei Elementen mit Atomgewichten >200 nachgewiesen ist, wie denn überhaupt die Befunde Ogawas und Gerbers noch der Bestätigung bedürfen.

1. Wahl des Atomgewichts.

Die ersten analytischen Untersuchungen von Molybdänverbindungen, aus denen sich ein Schluß auf die Zusammensetzung des Molybdäntrioxyds und des Molybdändisulfids ziehen läßt, rühren von Bucholz[2]) her, und J. J. Berzelius[3]) schreibt bei einer Besprechung dieser trefflichen Arbeit: „Es scheint aus den von Bucholz dargelegten Verhältnissen für die Bereitung der molybdänigen Säure zu folgen, daß sie dem Schwefelmolybdän proportional sei, d. i. Mo + 2S, während die Molybdänsäure [das heutige Anhydrid] aus Mo + 3O [im Original steht wohl infolge eines Druckfehlers 3S] besteht."

Um die molekulare Zusammensetzung des Molybdänsäureanhydrids kennen zu lernen, bestimmte Berzelius[3]) im Jahre 1818 die Sättigungsfähigkeit dieser Säure und fand, daß 100 Teile davon 155,2 Teilen Bleioxyd entsprechen. „Man findet also, daß die Säure [das heutige Anhydrid] dreimal den Sauerstoff der Base enthält." Auch auf die Analogie in der Zusammensetzung der Molybdänsäure und der Chromsäure weist Berzelius bereits hin: „Ich kann jedoch nicht bergen, daß die Ähnlichkeit mit .... Chromsäure es wahrscheinlich macht, daß die Molybdänsäure aus sechs Maßeinheiten Sauerstoff besteht." Nachdem dann Berzelius[4]) seine Ansichten über die Zusammensetzung der Oxyde geändert hatte, schreibt er vom Jahre 1826 an[5]) dem Molybdänsäureanhydrid die Formel MoO_3 zu, ebenso wie er dem Chromsäureanhydrid die Zusammensetzung CrO_3 erteilt. Nachdem so mit Hilfe der Äquivalentzahlen und des chemischen Verhaltens die Zusammensetzung des Molybdänsäureanhydrids als MoO_3 erkannt worden war, machte die Bestimmung der Zusammensetzung der anderen Mo-Verbindungen keine erheblichen Schwierigkeiten mehr. Die Größenordnung des Atomgewichts des Molybdäns in bezug auf Sauerstoff war damit also festgelegt.

Die auf diese rein chemische Weise bestimmte Größe des Atomgewichts des Mo hat sich in der Folge als durchaus richtig erwiesen und ist kaum angezweifelt worden. Zudem wurde dieser Wert von der Größenordnung 96 auf Grund der allmählichen Erkenntnis gewisser chemischer und physikalischer Eigenschaften des Molybdäns und seiner Verbindungen vielfach bestätigt.

a) Molekulargewichte. Die Dampfdichte des Molybdänpentachlorids $MoCl_5$ bestimmte H. Debray[13]) bei 350° im Quecksilberapparat von Deville und Troost zu 9,53 und 9,40, während sich mit Mo = 96 der Wert 9,47 berechnet. Vandenberghe[24]) versuchte die Dampfdichte von MoO_3 nach dem Verfahren von V. Meyer zu messen, fand aber statt des Wertes 5,00 die etwas höheren Dichten 6,52 und 6,65, was wohl auf eine Assoziation des Anhydrids zu $(MoO_3)_2$ schließen läßt. Die Molybdänsäure ist ja durch ihre große Neigung zur Bildung von Polysäuren ausgezeichnet.

Aber auch die Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Molybdänverbindungen sprechen eindeutig für die Richtigkeit der von Berzelius getroffenen Wahl. Muthmann und Nagel[23]) leiten aus der Erhöhung des Siedepunktes von Alkohol, welche durch aufgelöstes Mo_3Cl_6 bewirkt wird. für diese Verbindung das Molekulargewicht 526 und 513 ab, während die Formel den Wert 501 verlangt. Vandenberghe[24]) findet für das Pentachlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff die Molekulargewichte 288, 300, 296 und 280 statt 273,5, und für die Verbindung $MoO(OH)_2Cl_2$[22]) in Äther Aceton, Alkohol ebenfalls das erwartete Molekulargewicht, das mit dem von Berzelius angenommenen Atomgewicht Mo = 96 in bester Übereinstimmung steht.

b) Atomwärme. Eine andere gewichtige Bestätigung bringt uns die Regel von Dulong und Petit über die Atomwärmen, indem der Quotient der spezifischen Wärme in den Grenzwert 6,4 der Atomwärme das angenäherte Atomgewicht ergibt. Bei tiefen Temperaturen ist die Atomwärme des Mo in Übereinstimmung mit den theoretischen und experimentellen Untersuchungen Nernsts sehr klein, um sich mit steigender Temperatur einem Grenzwert zu nähern, der noch etwas über 6,4 liegt. Bei —223° ist die spezifische Wärme des Mo nach Dewar[33]) gleich 0,0141, zwischen —188° und +20° nach Richards und Jackson[31]) gleich 0,0555, zwischen

-185^0 und $+20^0$ nach Nordmeyer und Bernoulli[29]) gleich 0,0625, zwischen 0^0 und $+100^0$ nach Regnault[8]) gleich 0,07218; die Untersuchungen von Défacqz und Guichard[26]) ergaben zwischen 15^0 und Temperaturen bis 444^0 Werte, die zwischen 0,070 und 0,076 lagen, jedenfalls mit wachsender Temperatur zunahmen (vgl. auch Vandenberghe[24]) und Stükker[28])). Aus dem Grenzwert der Atomwärme 6,4 für höhere Temperaturen ergibt sich durch Division mit der entsprechenden spezifischen Wärme 0,07 ein Atomgewicht 91, also in der Nähe von 96, in genügender Übereinstimmung mit dem Befunde von Berzelius.

c) Isomorphie. Verschiedene schwefelsaure und molybdänsaure Salze sind isomorph, und es werden in ihnen 32 Teile Schwefel durch 96 Teile Molybdän vertreten. So wies Gentele[11]) auf die Isomorphie zwischen dem Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ und dem Salze $Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$ hin. Funk[25]) hob dann bei Untersuchungen über die Löslichkeit die große Ähnlichkeit im Verhalten der Salze Na_2SO_4, Na_2CrO_4, Na_2SeO_4 und Na_2MoO_4 hervor. Das Dekahydrat dieses letzten Salzes zeigt einen ebenso steilen Verlauf der Löslichkeitskurve wie die entsprechenden Hydrate der drei anderen Salze; auch die Umwandlungen in wasserärmere Hydrate entsprechen sich einander, so daß die Analogie ziemlich weitgehend ist. Auf die Isomorphie in Ammonium-Magnesium-Doppelsalzen hat Ullik[14]) hingewiesen. So kann in Ammonium-Magnesiumsulfat die Schwefelsäure durch wechselnde Mengen Molybdänsäure ohne Änderung der Kristallform ersetzt werden. Auch das chromsaure Ammonium-Magnesium vermag an Stelle der Chromsäure Molybdänsäure aufzunehmen, so daß auch hier zweifellos Isomorphie vorliegt.

d) Faradaysches Gesetz. Daß sich das Molybdän in der Molybdänsäure gegenüber dem Silber sechswertig verhält, geht aus einigen Versuchen von Smith[19]) hervor, der metallisches Mo auf ammoniakalische Silbernitrat- und -chloridlösungen wirken ließ, wodurch metallisches Silber ausgeschieden wurde. Auf 6×108 Teile ausgeschiedenes Ag gingen 96 Teile Mo in Lösung. In Übereinstimmung damit schlugen 96 Teile Mo aus einer Goldchloridlösung 2×197 Teile Gold nieder, so daß das Mo dem dreiwertig angenommenen Au gegenüber ebenfalls sechswertig auftritt. Im Einklang mit diesen Beobachtungen hat Marino[27]) festgestellt, daß das Mo bei der anodischen Auflösung in Salzsäure, Kalilauge und in Neutralsalzen quantitativ sechswertig als Molybdänsäure in Lösung geht. Kuessner[32]) fand später in Kalilauge dasselbe. Damit bestätigt auch das elektrochemische Verhalten des Mo den Befund von Berzelius.

e) Stellung im periodischen System. Für das Atomgewicht 96 des Mo spricht dann auch seine Stellung im periodischen System. Mit diesem Werte kommt es in die sechste Gruppe zu stehen, zwischen Cr und W, und beweist seine Hierhergehörigkeit durch Bildung der Molybdänsäure vom Gruppentypus H_2XO_4. Gemeinsam mit den beiden genannten Gruppenelementen ist die große Neigung zur Bildung von Polysäuren und der häufige Wechsel der Wertigkeit. Besonders ähnlich sind sich Mo und W. Auch nach den Frequenzen der charakteristischen Röntgenspektralstrahlen kommt dem Mo, wie Moseley[34]) und Malmer[35]) gezeigt haben, diese Stellung im periodischen System zu, indem es mit der Ordnungszahl 42 zwischen Nb und dem wegen des fehlenden Ekamangans um zwei Einheiten höheren Ru stehen muß.

2. Bestimmung des Atomgewichts.

1. Nachdem schon Klaproth[1]) festgestellt hatte, daß 100 Teile molybdänsaures Blei 74,5 Teile Bleichlorid liefern, fand Bucholz[2]) im Jahre 1805, daß im Schwefelmolybdän auf 100 Teile Mo 66,5 Teile S kommen und daß sich 100 Teile Mo mit 49 bis 50 Teilen Sauerstoff zu Molybdänsäureanhydrid verbinden. Im Anschluß an diese Untersuchungen bestimmte dann Berzelius[3]) im Jahre 1818 als erster das Atomgewicht des Mo. Er fällte 10 Gewichtsteile neutrales Bleinitrat mit einem Überschuß von molybdänsaurem Ammonium, das aus einer stark alkalischen Lösung auskristallisiert war. Das ausgefällte Bleimolybdat wurde gewaschen, getrocknet und bis zur Rotglut erhitzt, worauf es 11,068 g wog. (An anderer Stelle gibt Berzelius 11,086 g an.) Daraus ergibt sich mit Pb = 207,20 und N = 14,008 **Mo = 95.**

Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist nicht groß, denn das Auswaschen des Bleimolybdats bleibt trotz seiner Schwerlöslichkeit fehlerhaft. Auch das Erhitzen des Niederschlags bis zur Rotglut birgt einen Fehler in sich, da das Molybdänsäureanhydrid bei höheren Temperaturen etwas flüchtig ist und sich dadurch basische Salze bilden können. Berzelius selbst hat die Mangelhaftigkeit seiner Methode schon empfunden und schreibt: „Die angewandte Methode zur Bestimmung des Atomgewichts ist weit davon entfernt, zuverlässig zu sein, und die gefundene Zahl ist viel fehlerhafter, als die auf dieselbe Weise bestimmte Atomgewichtszahl des Chroms. Das Atomgewicht des Molybdäns erfordert also neue, auf anderem Wege vorgenommene Versuche."

2. Im Jahre 1837 hat dann Heinrich Rose[6]) in einer recht mühseligen Untersuchung das Atomgewicht des Mo von neuem zu bestimmen versucht. Er ging vom $MoCl_5$ aus, indem er sowohl den Chlor- wie auch den Molybdängehalt festlegte. Das von ihm angewendete Verfahren ist aber so umständlich und unzuverlässig, daß er selbst schreibt: „Es ergibt sich aus dem Gange der Analyse, daß das Resultat nicht ganz vollkommen mit der Wahrheit übereinstimmen kann, da ein kleiner Verlust sowohl von Molybdän wie auch an Chlor nicht füglich zu vermeiden war." Die Rosesche Untersuchung hat daher trotz der aufgewendeten Mühe nur noch historisches Interesse.

3. Eine sehr eingehende Untersuchung über das Molybdän und seine Verbindungen haben im Jahre 1848 Svanberg und Struve[7]) veröffentlicht. Sie führten auch eine größere Anzahl von Analysen nach verschiedenen Verfahren aus, um das Atomgewicht des Mo zu bestimmen. Ihre Versuche, das Molybdäntrioxyd im Wasserstoffstrome zum Dioxyd und zum Sesquioxyd zu reduzieren, können wir übergehen, da sie viel zu niedrige Werte ergaben, die auf die völlig ungeeignete Methode zurückzuführen sind.

Auch die beiden nächsten Versuche, bei denen das Trioxyd durch Schwefelwasserstoff in Disulfid verwandelt werden sollte, sind nicht einwandfrei. Die Verfasser konnten nach diesem Verfahren nicht einmal genügende Gewichtskonstanz erzielen!

Die nächste Reihe von Versuchen, bei denen gewogene Mengen von neutralem und saurem molybdänsaurem Kalium durch Erhitzen im Schwefelwasserstrom in die entsprechenden Schwefelmetalle verwandelt wurden, ist ebensowenig brauchbar.

Das folgende Verfahren scheint grundsätzlich brauchbar zu sein. Beim Zusammenschmelzen von MoO_3 mit Kaliumcarbonat wird CO_2 ausgetrieben, während sich molybdänsaures Kalium bildet. Unter der Annahme, daß nur

normales K_2MoO_4 entsteht, läßt sich dann aus dem Gewichtsverluste das Atomgewicht des Mo berechnen. Es ergaben

		$CO_2 : MoO_3$
2,180 g MoO_3	0,6866 g CO_2	0,31495
1,7112 „ „	0,5369 „ „	0,31375
3,135 „ „	0,9866 „ „	0,31470
	Mittel	0,31447

Daraus berechnet sich mit C = 12,005 **Mo = 92.**

Ein anderer Versuch, das Molybdänoxychlorid zu analysieren, führte nicht zum gewünschten Ziele, da die Verfasser einsehen mußten, daß sich das Chlor hier als AgCl unmöglich genau bestimmen läßt. Eine große Unsicherheit scheint ihnen auch in der Schwierigkeit zu liegen, ein reines Oxychlorid darzustellen.

Schließlich wurden noch mehrere Röstversuche durchgeführt. Gewogene Mengen von künstlich dargestelltem MoS_2 wurden durch vorsichtiges Rösten in MoO_3 verwandelt und gewogen. Indessen ist zu bezweifeln, daß das synthetisch dargestellte Molybdändisulfid genügend frei von absorbierten Kaliumsalzen und Schwefel ist, und ferner ungewiß, ob sich das Molybdäntrioxyd beim Rösten nicht in geringem Maße verflüchtigt. Die mangelhafte Übereinstimmung der Versuche unter sich deutet auf derartige Fehlerquellen hin.

Es ergaben in zehn Versuchen zusammen 13,2724 g MoS_2 12,0952 g MoO_3, wobei das Verhältnis $MoS_2 : MoO_3$ (unter Weglassung von drei unsicheren Versuchen) zwischen 1,1128 und 1,1155 schwankte und im Mittel 1,11416 betrug. Mit S = 32,069 berechnet sich daraus **Mo = 93.**

Neben diesem künstlich dargestellten Disulfid verwendeten die Verfasser auch natürlich vorkommenden Molybdänglanz, der aber durch etwas Gangart verunreinigt war. Diese Beimengung wurde zum Schluß bestimmt, indem das entstandene Trioxyd in NH_3 gelöst und die zurückbleibende Gangart gewogen wurde.

Es ergaben in vier Versuchen zusammen 6,5027 g MoS_2 5,8564 g MoO_3, also $MoS_2 : MoO_3$ im Mittel = 1,11285. Daraus berechnet sich **Mo = 95.**

Schließlich ergaben noch 0,3432 g eines anderen künstlichen Disulfids bei der gleichen Behandlung 0,3064 g MoO_3, woraus sich berechnet **Mo = 93.**

4. Zur selben Zeit hatte Berlin[9]), ein Mitarbeiter von Berzelius, ebenfalls eine Atomgewichtsbestimmung des Mo in Angriff genommen, seine Untersuchung aber infolge der Veröffentlichung der umfangreichen Arbeit von Svanberg und Struve abgebrochen. Berlins Untersuchung enthält einen merkwürdigen Zirkelschluß. Er geht nämlich von dem sogenannten dreifach molybdänsauren Ammonium aus, dem er die Formel zuschreibt $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 2\,H_2MoO_4$. Diese Formel gibt Berlin dem vorliegenden Salze deshalb, weil die Ammoniak- und Molybdänanalysen unter der Annahme eines Atomgewichts von Mo = 92 auf diese Zusammensetzung stimmen. Berechnen wir aber die Analysen mit dem Atomgewichte Mo = 96, so stimmen sie auf die Formel $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4\,H_2MoO_4$, und diese Formel wird für das Salz auch heute allgemein angenommen. Nachdem aber Berlin seinem Ammoniumsalze auf Grund des vorausgesetzten Wertes Mo = 92 die obige unrichtige Formel zugeteilt hatte, mußte er bei der Analyse dann auch ein Atomgewicht herausrechnen, das in der Nähe von 92 lag. Berlin führte sein

Ammoniumsalz durch wiederholtes Abrauchen mit HNO_3 und starkes Erhitzen in MoO_3 über. Es ergaben

		MoO_3 : Salz
4,2470 g farbloses Salz	3,4655 g MoO_3	0,81598
11,4590 „ „ „	9,3520 „ „	0,81614
6,1057 „ etwas gefärbtes Salz	4,9797 „ „	0,81558
7,6770 „ „ „ „	6,2610 „ „	0,81556
		Mittel 0,81582

Unter der jetzt gerechtfertigten Annahme, daß dem Salze die Zusammensetzung $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2MoO_4$ zukommt, erhalten wir mit N = 14,008 und H = 1,008 **Mo = 96,5.**

Sehr hoch kann aber die Zuverlässigkeit dieser Zahl nicht eingeschätzt werden.

5. In seiner umfangreichen Untersuchung über die Äquivalentgewichte der einfachen Stoffe hat J. Dumas[10]) im Jahre 1858 auch das Atomgewicht des Mo bestimmt. Er reduzierte MoO_3 im Wasserstoffstrom zu metallischem Mo. Das MoO_3 stellte er sich aus natürlichem Molybdänglanz durch Rösten dar. Es bildete prächtige Kristalle von mehreren Zentimetern Länge. Sie wurden in einem Schiffchen von unglasiertem Porzellan abgewogen und zuerst bei tiefer Temperatur erhitzt, um jede Sublimation zu vermeiden, und dann in einem Rohre von unglasiertem Porzellan bis zur Gewichtskonstanz. Es ergaben

		Mo : MoO_3
0,448 g MoO_3	0,299 g Mo	0,6674
0,484 „ „	0,323 „ „	0,6673
0,484 „ „	0,322 „ „	0,6653
0,498 „ „	0,332 „ „	0 6667
0,559 „ „	0,373 „ „	0,6673
0,388 „ „	0,258 „ „	0,6650
		Mittel 0,6665

Daraus ergibt sich **Mo = 95,9.**

Das angewendete Verfahren hat den großen Vorzug der Einfachheit und ist grundsätzlich wohl das beste von sämtlichen bisher zur Anwendung gelangten. Allerdings erheben sich leise Zweifel, ob die Reduktion des Molybdäntrioxyds auch genügend quantitativ verläuft, ob unter den angegebenen Versuchsbedingungen auch jede spurenweise Sublimation zu vermeiden ist und ob MoO_3 und die vorübergehend entstehenden niederen Oxyde nicht spurenweise mit der Porzellanmasse reagieren. Spätere Versuche von Debray[13]) und anderen beweisen, daß das Molybdänoxyd die Porzellanmasse merklich anzugreifen vermag. Immerhin scheint diese Bestimmung von Dumas von den seit Berzelius ausgeführten die beste zu sein.

6. Etwas später hat sich auch Delafontaine[12]) mit dem Atomgewicht des Mo beschäftigt; jedoch zeigen seine nach verschiedenen Verfahren angestellten Versuche so wenig Übereinstimmung miteinander, daß er sie gar nicht veröffentlichte. Er kommt aber zu der Folgerung, daß der niedrigere Wert von Svanberg und Struve wohl der zuverlässigere sei gegenüber dem höheren von Dumas, ein Schluß, dem wir durchaus nicht beipflichten können.

7. Im Jahre 1868 hat Debray[13]) dieselbe Methode angewendet, die Dumas benutzt hatte. Er legte aber größeren Wert auf die Darstellung

eines recht reinen MoO_3, das er im Platinrohr sublimierte, da es Porzellanmasse merklich angreift. Da das auf diese Weise sublimierte MoO_3 sehr voluminös war, so wurde es in Ammoniummolybdat übergeführt, das durch Erhitzen wieder in MoO_3 von kompakter, dichter Form verwandelt wurde. Bei der Reduktion des Trioxyds im Wasserstoffstrom konnte auch bei niedriger Temperatur eine geringe Sublimation nicht vermieden werden. Jedoch wurde diese Menge nach Möglichkeit in Rechnung gestellt. Es ergaben

		$Mo : MoO_3$
5,514 g MoO_3	3,667 g Mo	0,66503
7,910 „ „	5,265 „ „	0,66561
9,031 „ „	6,015 „ „	0,66604

Bei dem letzten Versuche waren 21 mg MoO_3 übersublimiert, außerdem konnte eine kleine Menge nicht in Rechnung gestellt werden; daher ist dieser Wert etwas fehlerhaft. Beschränkt man sich auf die beiden ersten Werte mit dem Mittel 0,66532, so ergibt sich **Mo = 95,4.**

Dieses Ergebnis glaubt Debray noch durch die Synthese des Silbermolybdats bestätigen zu können, das er durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung von MoO_3 und $AgNO_3$ in Form von kleinen, stark lichtbrechenden, farblosen, regulären Kristallen erhielt. Indessen scheinen die angegebenen Zahlen stark entstellt zu sein.

8. Im Jahre 1873 benutzte L. Meyer[16]) die Ergebnisse einer Untersuchung von Liechti und Kempe[15]) zur Berechnung des Atomgewichts des Molybdäns. Die Untersuchung war nicht für diesen Zweck angestellt worden und läßt daher an vielen Stellen die für einen solchen Fall notwendige Peinlichkeit vermissen. Liechti und Kempe hatten die verschiedenen Chloride des Mo dargestellt und das Chlor als AgCl, das Mo als MoS_2 bestimmt. Das Molybdänpentachlorid wurde durch Erhitzen von Mo im Chlorstrom und Umsublimieren gewonnen. Durch mäßiges Erhitzen dieses $MoCl_5$ im Wasserstoffstrom entsteht hieraus das Trichlorid, welches bei stärkerem Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre in flüchtiges Tetrachlorid und zurückbleibendes Dichlorid zerfällt. Ob auf diese Weise eine für Atomgewichtsbestimmungen genügende Trennung der Chloride voneinander zu erzielen ist, bleibt recht zweifelhaft. Ferner ist die Abwesenheit von Oxychloriden in keiner Weise gewährleistet. Wie Vandenberghe[24]) gezeigt hat, ist die Darstellung von Chloriden ohne Oxychloride fast unmöglich. Schließlich ist die Bestimmung des Mo als MoS_2 sehr umständlich und nur durch eine ganze Reihe von Vornahmen zu erreichen, so daß diese Art der Fällung sich, abgesehen von den Verlusten im Laufe der Analyse durch Auswaschen, Abfiltrieren, Umgießen usw., zur Atomgewichtsbestimmung wohl kaum geeignet erweist. Die drei Analysen des Molybdändichlorids zeigen unter sich Abweichungen bis zu 0,65 Proz., die beiden Trichloridanalysen sogar bis zu 1,2 Proz. Zwei Analysen des Tetrachlorids sind unvollständig und weichen bis zu 0,4 Proz. ab, während die beiden Molybdänpentachloridanalysen um 0,57 Proz. differieren. Auf eine Wiedergabe dieser Werte kann daher verzichtet werden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die von Meyer berechneten Atomgewichte um den Mittelwert Mo = 96 schwanken.

9. Im Jahre 1877 hat Rammelsberg[17]) das Molybdäntrioxyd der Reduktion durch Wasserstoff in einem Platinschiffchen unterworfen. Er wendet die notwendige Vorsichtsmaßregel an, die Temperatur erst dann höher zu steigern,

wenn das flüchtige MoO_3 zu dem weniger flüchtigen MoO_2 reduziert ist. Dabei weist er darauf hin, daß die Rosesche Methode der Reduktion zu MoO_2 schwierig zu treffen ist; denn selbst bei zufällig gut übereinstimmenden Zahlen enthält die reduzierte Masse leicht schon etwas Metall, da zur völligen Reduktion Weißglut durchaus nicht erforderlich ist. Es ergaben 3,223 g MoO_3 2,15 g Mo, woraus sich berechnet **Mo = 96,2.** Die Bewertung dieser Einzelanalyse kann nicht allzu hoch sein.

10. In einer Untersuchung über die Bestimmungsverfahren des Molybdäns hat v. d. Pfordten[18]) auch das Atomgewicht des Mo zu bestimmen versucht. Er schließt sich in gewisser Weise an Debrays Reduktionsverfahren an, indem er das saure Salz $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2MoO_4$ in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel zuerst durch sehr vorsichtiges Erhitzen in MoO_3 verwandelt. Bei Temperaturen von 200° an scheint schon etwas MoO_3 aus dem Ammoniummolybdat fortzusublimieren. Das Oxyd wird schließlich vor der Gebläseflamme in Wasserstoff bis zur Gewichtskonstanz geglüht, wobei sich der Platintiegel allerdings etwas legiert. Jedoch ist dies nach v. d. Pfordten ohne Belang. Es ergaben

		Mo : Salz
0,4796 g $3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2MoO_4$	0,2608 g Mo	0,54379
0,6916 „ „	0,3762 „ „	0,54396
0,4937 „ „	0,2685 „ „	0,54385
[0,6266 „ „	0,3413 „ „	0,54469]
	Mittel	0,54387

Der vierte Wert fällt aus der Reihe heraus und wird von v. d. Pfordten selbst beiseite gelassen. Mit H = 1,008 und N = 14,008 ergibt das Mittel der drei anderen Werte **Mo = 96,1.**

Trotz der befriedigenden Übereinstimmung der drei Analysen kann die sich ergebende Zahl nicht allzu hoch bewertet werden, da die verwickelte Zusammensetzung des Ausgangssalzes keine Gewähr für die notwendige Einheitlichkeit bietet.

11. Eine recht sorgfältige Untersuchung haben im Jahre 1894 Smith und Maas[20]) ausgeführt. Sie gingen von Debrays Beobachtung aus, daß sich Molybdäntrioxyd im Chlorwasserstoffstrom als Hydroxychlorid leicht verflüchtigen läßt. Auf diese Weise trieben sie aus einer gewogenen Menge Natriummolybdat die Molybdänsäure aus und brachten dann das zurückbleibende Natriumchlorid zur Wägung. Das Natriummolybdat war durch mehrfaches Umkristallisieren sorgfältig gereinigt worden, enthielt weder Kieselsäure noch Sulfate noch Carbonate noch Wolframverbindungen und wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In dieser Art der Trocknung liegt aber eine bedenkliche Schwäche der Untersuchung. Denn wie Richards gezeigt hat, läßt sich die letzte Spur anhaftender Feuchtigkeit auf diese Weise nicht entfernen. Die von Seubert und Pollard[21]) geäußerte Möglichkeit, daß das Natriummolybdat noch etwas Wasser enthalten haben könnte, läßt sich also nicht von der Hand weisen. Andererseits haben aber die Molybdate auch sehr große Neigung zur Bildung von Polymolybdaten, so daß auch mit der Möglichkeit eines kleinen Überschusses von Molybdänsäure in dem Natriumsalze gerechnet werden muß. In beiden Fällen würde sich ein etwas zu hoher Wert für das Atomgewicht des Molybdäns ergeben. Smith und Maas beziehen als die ersten die Wägungen auf den luftleeren Raum. Das spezi-

fische Gewicht des Na_2MoO_4 wurde in Alkohol zu 6,9780 bestimmt. Es ergaben

		$NaCl : Na_2MoO_4$
1,14726 g Na_2MoO_4	0,65087 g NaCl	0,56733
0,89920 „ „	0,51023 „ „	0,56743
0,70534 „ „	0,40020 „ „	0,56739
0,70793 „ „	0,40182 „ „	0,56760
1,26347 „ „	0,71695 „ „	0,56745
1,15217 „ „	0,65367 „ „	0,56735
0,90199 „ „	0,51188 „ „	0,56749
0,81692 „ „	0,46358 „ „	0,56746
0,65098 „ „	0,36942 „ „	0,56747
0,80563 „ „	0,45718 „ „	0,56746
		Mittel 0,56744 ± 0,000017

Daraus berechnet sich mit Na = 22,997 und Cl = 35,457 **Mo = 96,03.**

Bei fünf nicht näher angegebenen Bestimmungen wurde das Natriumchlorid dann noch in Silberchlorid übergeführt und so das Atomgewicht des Mo noch über Ag kontrolliert. „Diese Zahlen betrachten wir als eine Bestätigung für den Rest unserer Arbeit."

Die Übereinstimmung der Versuchsreihe in sich ist recht gut und wir müssen dem Ergebnis ein großes Maß von Wahrscheinlichkeit beilegen.

12. Im Jahre 1895 haben Seubert und Pollard[21]) nach zwei verschiedenen Verfahren gearbeitet, deren Ergebnisse miteinander nahe übereinstimmen. Es wurde beide Male von reinem Molybdäntrioxyd ausgegangen, das als Ammoniummolybdat mehrfach umkristallisiert und dann im Sauerstoffstrome umsublimiert worden war, ohne daß es einen Rückstand hinterließ. Eine andere Probe (von Merck) lieferte beim Umsublimieren einen geringen Rückstand, der aus Al_2O_3, Fe_2O_3 und SiO_2 bestand, vermutlich weil es vorher in Porzellan umsublimiert worden war. Dieses reinste Molybdäntrioxyd wurde nun in einer Reihe von Versuchen zu Mo reduziert, in einer anderen Reihe gegen NaOH titriert.

a) Das Molybdäntrioxyd, das sich in einem Platinschiffchen befand, wurde zuerst in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom gelinde erhitzt, bis es zu blauem MoO_2 reduziert war. Trotz vorsichtigstem Erhitzen trat aber über dem Schiffchen jedesmal ein minimaler bläulicher Anflug auf, der also auf eine, wenn auch nur spurenweise Sublimation der Substanz hindeutet. Zwei Versuche mit stärkerem Anflug wurden verworfen. Dann wurde die Substanz im Pt-Schiffchen in ein Platinrohr geschoben und in Wasserstoff auf helle Gelbglut erhitzt, wodurch die Reduktion zum Metall vollendet wurde. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet. Die Dichte des metallischen Molybdäns bei 20° wurde zu 8,6, die des Trioxyds zu 4,39 bestimmt. Es ergaben

		$Mo : MoO_3$
1,8038 g MoO_3	1,2023 g Mo	0,66654
1,7349 „ „	1,1566 „ „	0,66667
3,9424 „ „	2,6279 „ „	0,66657
1,5245 „ „	1,0161 „ „	0,66651
4,0544 „ „	2,7031 „ „	0,66671
		Mittel 0,66660 ± 0,000025

Hieraus berechnet sich **Mo = 95,97.**

b) Mit Hilfe von Phenolphthalein als Indikator läßt sich Molybdänsäure gegen Natronlauge titrieren, die mit Salzsäure eingestellt wird; da diese als Silberchlorid bestimmt wird, so läßt sich die Molybdänsäure auf die Silberbasis beziehen. Es wäre indessen noch zu untersuchen, ob der Farbenumschlag des Phenolphthaleins gerade im Neutralitätspunkte erfolgt. Das grundsätzlich einfache Verfahren bot aber praktische Schwierigkeiten, indem die Natronlauge carbonatfrei gemacht werden mußte. Eine abgewogene Menge MoO_3 wurde in einer Platinschale aus einer Gewichtsbürette mit einem geringen Überschuß der Natronlauge versetzt und darin durch Erwärmen zur Lösung gebracht. Dann wurden 2 ccm einer 0,1 proz. Phenolphthaleinlösung hinzugefügt und zur Austreibung der Kohlensäure mit einem kleinen Überschuß einer bekannten Schwefelsäure aus einer Gewichtsbürette versetzt, worauf 10 Minuten im Sieden erhalten wurde. Dann wurde mit einer bekannten Calciumhydroxydlösung zu Ende titriert. Es ergaben

		$2AgCl : MoO_3$
3,6012 g MoO_3	7,1724 g AgCl	0,50208
3,5935 „ „	7,1584 „ „	0,50201
3,7321 „ „	7,4320 „ „	0,50215
3,8678 „ „	7,7027 „ „	0,50213
3,9371 „ „	7,8424 „ „	0,50203
3,8996 „ „	7,7666 „ „	0,50210
3,9641 „ „	7,8958 „ „	0,50206
3,9564 „ „	7,8823 „ „	0,50192
3,9157 „ „	7,8016 „ „	0,50191
3,8553 „ „	7,6783 „ „	0,50209
3,9377 „ „	7,8454 „ „	0,50192
		Mittel 0,50204 ± 0,000017

Daraus berechnet sich mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 **Mo = 95,92.**

Die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen unter sich wie auch untereinander erscheint befriedigend; wegen der oben angeführten kleinen Unsicherheiten dürfte aber die zweite Stelle nach dem Komma nicht mehr sicher sein.

13. Da unter allen bisher angewendeten Verfahren sich das Verhältnis $Mo : MoO_3$ am besten und mit den geringsten Fehlerquellen bestimmen ließ, so suchte auch Vandenberghe[24]) im Jahre 1898 das Atomgewicht des Mo aus diesem Verhältnis zu bestimmen, indem er eine gewogene Menge metallischen Molybdäns in Molybdäntrioxyd verwandelte. Nach mehreren Vorarbeiten stellte er das reine Molybdän durch Reduktion von gereinigtem $MoBr_2$ im Wasserstoffstrom dar. Die Reduktion kann bei so tiefen Temperaturen ausgeführt werden, daß das Porzellanschiffchen auch nach zehnmaligem Gebrauch nicht angegriffen war. Das so erhaltene Metall ist schwammig und sehr aktiv. Das daraus durch Behandlung mit Salpetersäure erhaltene MoO_3 verflüchtigt sich auf dem Platinblech ohne jeden Rückstand und löst sich in Ammoniak vollständig klar auf. Um die nitrosen Gase zu entfernen, die nach der Oxydation des Mo von dem weißen MoO_3 absorbiert waren, wurde die Masse bei 350° bis 400° im Sauerstoffstrom erhitzt. Trotzdem ist es aber recht fraglich, ob auf diese Weise die letzten Spuren Wasser und Stickoxyd ausgetrieben werden. Bei der Umrechnung auf den luftleeren Raum

wurden die spezifischen Gewichte des MoO_3 gleich 4,39, des Mo gleich 8,6 und des Pt des Gewichtssatzes gleich 21,48 gesetzt. Es ergaben

		Mo : MoO_3
0,71436 g Mo	1,07133 g MoO_3	0,66680
0,34533 „ „	0,51781 „ „	0,66691
0,96938 „ „	1,45361 „ „	0,66672
0,50894 „ „	0,76326 „ „	0,66680
1,72204 „ „	2,58258 „ „	0,66679
	Mittel	0,66680 ± 0,000020

Daraus berechnet sich **Mo = 96,06.**

Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Analysen ist gering und die Genauigkeit des Ergebnisses dürfte bis auf die erste Stelle nach dem Komma sicher sein.

14. Da die Überführung von metallischem Molybdän in das Trioxyd sich bei diesen Untersuchungen gut bewährt hatte, so ist sie auch von J. H. Müller[36]) angewendet worden. Er legt größtes Gewicht auf vollständige Reinheit der zur Anwendung gelangenden Stoffe. 500 g MoO_3 wurden in Ammoniummolybdat übergeführt, dieses nach der Behandlung mit etwas Schwefelammonium fünfmal umkristallisiert und dann durch Erhitzen wieder in MoO_3 verwandelt, das im HCl-Strom umsublimiert wurde. Die mittleren Fraktionen dieser Sublimation wurden in ähnlicher Weise wie vorher in Platin- und Quarzgefäßen behandelt und das sich ergebende MoO_3 in Quarzgefäßen umsublimiert. Das so gereinigte Trioxyd war in der Hitze ohne jede Einwirkung auf das Quarzglas, ein Zeichen, daß es alkalifrei war. Trotzdem wurde es nochmals im HCl-Strom als $MoO(OH)_2Cl_2$ übergetrieben, in Wasser gelöst und nochmals in Quarzgefäßen über das Ammoniumsalz in das Trioxyd verwandelt. Das letzte Sublimat, welches keinen wägbaren Rückstand hinterließ, wurde in drei Anteile geteilt und im elektrischen Ofen im Wasserstoffstrom zu Mo reduziert. Die Okklusion des Wasserstoffs durch das fein verteilte Mo wird verschwindend klein, wenn der Wasserstoff im Vakuum abgepumpt und dann Luft zugelassen wird. Der Zustand des so erhaltenen Mo ist von großem Einfluß auf die Oxydation durch Luft oder Sauerstoff. Am geeignetsten ist das Mo, welches man aus dem nichtkristallinischen Rückstand von $(NH_4)_2MoO_4$ durch gelindes Erhitzen und durch Erkaltenlassen im luftleeren Raum erhält. Die Oxydation des metallischen Mo wurde in Quarzgefäßen durch gelindes Erhitzen in Luft und Sauerstoff vorgenommen, wobei ein Zusammensintern der Masse sowie eine Verflüchtigung des MoO_3 verhindert wurde. Das spezifische Gewicht des Mo wurde bei 26°, bezogen auf 4°, gleich 10,281, das des MoO_3 gleich 4,696 gesetzt.

Es ergaben, auf den luftleeren Raum umgerechnet,

Fraktion I.

		Mo : MoO_3
0,52591 g Mo	0,78879 g MoO_3	0,66673
0,56327 „ „	0,84487 „ „	0,66669
1,12757 „ „	1,69117 „ „	0,66674
	Mittel	0,666720 ± 0,000010

Daraus berechnet sich **Mo = 96,023.**

Fraktion II.

0,53014 g Mo	0,79517 g MoO_3	0,66670
1,10754 „ „	1,66130 „ „	0,66667
[1,62166 „ „	2,43181 „ „	0,66685]
1,45530 „ „	2,18259 „ „	0,66678
		Mittel 0,666717 ± 0,000019

Daraus ergibt sich **Mo = 96,024.**

Fraktion III.

0,94968 g Mo	1,42428 g MoO_3	0,66678
0,65659 „ „	0,98470 „ „	0,66680
		Mittel 0,66679

Daraus berechnet sich **Mo = 96,053.**

Der dritte Wert der zweiten Fraktion wurde von der Berechnung ausgeschlossen; bei diesem Versuche war das Platinschiffchen vollständig mit Mo angefüllt und seine Oxydation dauerte ungewöhnlich lange, bevor Gewichtskonstanz erzielt wurde. Es sind daher in die Vollständigkeit der Oxydation einige Zweifel zu setzen, die auch durch die aus der Reihe herausfallende Verhältniszahl 0,66685 verstärkt werden. Die Übereinstimmung der drei Versuchsreihen in sich und untereinander ist recht gut, so daß die Ergebnisse einen hohen Grad von Sicherheit und Wahrscheinlichkeit besitzen, um so mehr, als sie auch mit dem Ergebnisse Vandenberghes gut übereinstimmen.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Mo =
1. Berzelius	1818	$Pb(NO_3)_2 : PbMoO_4$	95
3. Svanberg und Struve	1848	$MoO_3 : CO_2$	92
		$MoS_2 : MoO_3$	93
		$MoS_2 : MoO_3$	95
		$MoS_2 : MoO_3$	93
4. Berlin	1850	$3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2MoO_4 : MoO_3$	96,5
5. Dumas	1858	$Mo : MoO_3$	95,9
7. Debray	1868	$Mo : MoO_3$	95,4
9. Rammelsberg	1877	$Mo : MoO_3$	96,2
10. v. d. Pfordten	1883	$3(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2MoO_4 : Mo$	96,1
11. Smith und Maas	1894	$Na_2MoO_4 : 2NaCl$	96,03
12. Seubert und Pollard	1895	$Mo : MoO_3$	95,97
		$2AgCl : MoO_3$	95,92
13. Vandenberghe	1898	$Mo : MoO_3$	96,06
14. Müller	1915	$Mo : MoO_3$	96,02
		$Mo : MoO_3$	96,02
		$Mo : MoO_3$	96,05

Zusammenfassung.

Für die endgültige Bewertung kommen nur die Untersuchungen der vier letzten Forscher in Betracht. Dabei ist aber der Seubert-Pollardsche Wert

95,92 noch fortzulassen, weil er nach einer maßanalytischen Methode gewonnen ist und infolgedessen nicht dasselbe Gewicht besitzt, wie die übrigen auf gewichtsanalytischem Wege gewonnenen. Aber auch der gravimetrische Wert von Seubert und Pollard (95,97) ist zweifellos um ein geringes zu niedrig ausgefallen, da ein Verlust an MoO_3 durch Sublimation beim Erhitzen, wie er von diesen Forschern regelmäßig beobachtet worden ist, das berechnete Atomgewicht des Mo etwas herabdrückt; immerhin dürfte sich der hierdurch bedingte Fehler erst in der zweiten Stelle hinter dem Komma bemerkbar machen. Zur endgültigen Bewertung bleiben also nur die Werte von Smith und Maas, Vandenberghe und Müller übrig, die unter sich recht gut übereinstimmen und gleiches Gewicht für die schließliche Entscheidung besitzen. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß der von Smith und Maas aus dem Verhältnis $Na_2MoO_4 : 2NaCl$ gefundene Wert fast identisch ist mit dem Mittel der von Vandenberghe und von Müller aus dem Verhältnis $Mo : MoO_3$ gefundenen Werte. Wir setzen daher

$$\mathbf{Mo = 96{,}04 \pm 0{,}01.}$$

Die internationale Atomgewichtstabelle für 1919 bringt den Wert 96,0, dessen Genauigkeit hinter der tatsächlich erreichten zurückbleibt.

Literatur.

1) Klaproth, Beiträge, 2. Teil, S. 274.
2) Bucholz, Scherers Journ. **9**, 485 (1802); Gehlens Ann. **4**, 598 (1805).
3) J. J. Berzelius, Schweiggers Journ. **22**, 51 (1818); **23**, 186.
4) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 23 (1826).
5) Vgl. z. B. J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. (deutsche Ausg.), Bd. II, S. 353 (1844); III, S. 1208 (1845).
6) H. Rose, Pogg. Ann. **40**, 400 (1837).
7) L. Svanberg und H. Struve, Abh. Kgl. Ges. Wiss. Stockholm 1848; J. prakt. Chem. **44**, 257 (1848).
8) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **73**, 5 (1848).
9) N. J. Berlin, J. prakt. Chem. **49**, 444 (1850).
10) J. Dumas, Compt. rend. **45**, 709 (1857); Ann. chim. phys. [3] **55**, 129, 142 (1859); Lieb. Ann. **105**, 84 (1858); **113**, 32 (1860).
11) J. G. Gentele, J. prakt. Chem. **81**, 411 (1860).
12) M. Delafontaine, Arch. sci. phys. natur. Genève **23**, 5 (1865); J. prakt. Chem. **95**, 138 (1865).
13) H. Debray, Compt. rend. **66**, 732 (1868).
14) Fr. Ullik, Sitzungsber. Wien. Akad. **55**, II, 767 (1867); **60**, 295 (1869).
15) L. P. Liechti u. B. Kempe, Lieb. Ann. **169**, 344 (1873).
16) L. v. Meyer, Lieb. Ann. **169**, 360 (1873).
17) C. Rammelsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1776 (1877).
18) v. d. Pfordten, Diss. Gießen 1883; Z. analyt. Chem. **23**, 413, 611 (1884).
19) E Smith, Z. anorg. Chem. **1**, 360 (1892).
20) E. Smith u. Ph. Maas, Z. anorg. Chem. **5**, 280 (1894).
21) K. Seubert u. W. Pollard, Z. anorg. Chem. **8**, 434 (1895).
22) Ad. Vandenberghe, Z. anorg. Chem. **10**, 47 (1895); **11**, 385, 397 (1896).
23) W. Muthmann u. W. Nagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2012 (1898).
24) Ad. Vandenberghe, Mémoires couron. Acad. Belgique **56** (1898).
25) R. Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3696 (1900).
26) E. Defacqz u. M. Guichard, Ann. chim. phys. [7] **24**, 139 (1901).
27) L. Marino, Gazz. chim. ital. **35**, II, 193 (1905).
28) N. Stücker, Sitzungsber. Wien. Akad. **114**, 657 (1905).
29) F. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Ber. Dtsch. Phys. Ges. **5**, 175 (1907); **8**, 202 (1908).

30) M. Ogawa, Chem. News **98**, 249, 261 (1908).
31) Th. W. Richards u. Fr. G. Jackson, Z. phys. Chem. **70**, 414 (1910).
32) H. Kuessner, Z. Elektrochem. **16**, 754 (1910).
33) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London A **89**, 158 (1913).
34) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. [6] **27**, 703 (1914).
35) J. Malmer, Phil. Mag. [6] **28**, 787 (1914).
36) J. H. Müller, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2046 (1915).
37) Gerber, Moniteur scient. [5] **7**, II, 73, 121, 169, 219 (1917).

Abgeschlossen im Juni 1919.

Julius Meyer.

Molybdän.

Geschichtliches. Das seit alter Zeit unter dem Namen Wasserblei (Molybdaena) bekannte Mineral wurde noch in der zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts mit dem ihm äußerlich ähnlichen Reißblei (Plumbago, Graphit) verwechselt; erst Scheele erkannte es 1778 als eine Schwefelverbindung, die sich leicht in ein Oxyd von saurem Charakter überführen ließ. Die neu entdeckte Verbindung benannte er Molybdänsäure. Die Reduktion dieses Oxydes zu Metall gelang zuerst dem schwedischen Chemiker Hjelm (1790); doch ist anzunehmen, daß er sowohl wie später Bucholz (1803) nur ein stark carbidhaltiges Metall in Händen hatten. Erst Berzelius stellte das reine Molybdän durch Reduktion mit Wasserstoff her. Über die Verbindungen dieses Elementes lieferten die Untersuchungen von Bucholz und besonders von Berzelius (1818 bis 1826) weitgehenden Aufschluß; sonst aber fand das Molybdän in der ganzen ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts nur wenig Beachtung. Erst nachdem Svanberg und Struve (1848) unsere Kenntnisse von den Molybdaten sehr bereichert hatten, begann eine lebhafte Beschäftigung mit den Molybdänverbindungen, und die wertvollen Untersuchungen von Blomstrand (1857) über die Molybdänhalogenide und von Ullik (1867) über die Molybdate lieferten viele Anregungen zu erneutem Forschen.

Ganz ähnlich wie das Chrom zeichnet sich auch das Molybdän durch die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungsformen aus; dies macht es erklärlich, daß auch in den letzten 50 Jahren das Interesse der Chemiker am Studium dieses Elementes nicht geschwunden ist, sondern — nach der Zahl der Veröffentlichungen beurteilt — sich dauernd auf ansehnlicher Höhe hält. Trotzdem ist auch heute noch unsere Kenntnis von den niederen Oxydationsstufen des Molybdäns einigermaßen lückenhaft; dagegen liegt ein reiches Material über die Heteropolysäuren (Komplexverbindungen) des Molybdäns vor, das freilich systematisch noch nicht zu beherrschen ist.

Eine umfangreichere technische Verwendung hat das Molybdänmetall erst neuerdings in der Stahl- und in der Glühlampenindustrie gefunden; die Verwertung seiner Verbindungen scheint nie größere Bedeutung erlangt zu haben. Im Laboratorium ist dagegen die Molybdänsäure ein unentbehrliches Reagens für den Nachweis und die Bestimmung der Phosphorsäure.

Vorkommen. Molybdän findet sich auf der Erde ziemlich verbreitet, aber meist nur in geringen Mengen. Frei als Element wird es nie angetroffen. Seine wichtigsten Mineralien sind der Molybdänglanz und der Wulfenit.

Molybdänglanz (Molybdänit, Wasserblei) ist Molybdändisulfid MoS_2; er findet sich hauptsächlich — in schaligen oder krummblättrigen Aggre-

gaten — in zinnerzführenden Graniten, Syeniten, Gneisen oder körnigen Kalken im sächsischen Erzgebirge, Piemont, Finnland, Schweden, Norwegen, Grönland, Natal und Nordamerika. Wulfenit (Gelbbleierz, Molybdänbleispat) ist Bleimolybdat $PbMoO_4$ und kommt hauptsächlich auf Bleiglanzlagerstätten, z. B. in Kärnten, Sachsen, Rußland, Mexiko, Pennsylvanien, Nevada, Utah, Arizona vor. Daneben haben nur ganz untergeordnete Bedeutung: Molybdänocker (MoO_3, aus Molybdänglanz entstanden, meist als gelber Überzug oder Anflug, in Tirol, Schweden, Norwegen, Chile), Ilsemannit (früher als blaues Molybdänoxyd betrachtet, nach Schaller[452]) aber ein Sulfat $MoO_3 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$, in Bleiberg, Kärnten), Peterait (unreines Kobaltmolybdat), Powellit (ein wolframhaltiges Calciummolybdat) u. a.

Einen Molybdängehalt konnte Wöhler[42]) in gewissen Eisenschlacken nachweisen, und ebenso fand Heine[12]) in eisenhaltigen Schlacken, die bei der Verarbeitung der Mansfelder Kupfererze abfielen, beträchtliche Molybdänmengen (9 bis 28 Proz.). Auch in belgischen Kohlenaschen[355]) und im Mineralwasser von Neyrac (Ardèche)[27]) wurde Molybdän nachgewiesen. Vielfach findet es sich in den Wolframerzen.

Nach Lockyer[109]) soll Molybdän auch in der Sonne vorhanden sein, doch widersprechen dem spätere Angaben.

Lagerstätten von Molybdänerzen finden sich in fast allen europäischen Ländern, ferner zahlreich in den Vereinigten Staaten, Mexiko, Australien und Indien. Die Gewinnung dieser Erze in größerem Maßstabe wird betrieben in Ekholmen (Schweden), Hovland (Norwegen) und Elsmore (Australien), doch ist die Produktion im ganzen nicht sehr erheblich [vgl. Nicolardot[355], S. 95)].

Verarbeitung der Molybdänerze. Aufbereitung. Die einfachste Art der Trennung der Molybdänerze von ihrer Gangart — die Handscheidung — kann naturgemäß nur bei recht reinen Materialien Anwendung finden. Sind Arsenide oder Phosphide als Verunreinigung vorhanden, so müssen mechanische Verfahren zur Anwendung kommen. Da Molybdänit etwas „plastisch" ist, wird er — im Gegensatz zu der spröden Gangart — nicht zwischen Walzen zertrümmert; nach Hindurchgehen des Roherzes durch ein Walzenpaar kann demnach Molybdänit von den Beimengungen durch Schüttelsiebe getrennt werden. Bei einem anderen Verfahren wird Molybdänit von schweren Petrolölen eingehüllt und auf diese Weise von der Gangart gesondert. Die Waschmethoden zur Aufbereitung sind bei den Molybdänerzen nur von geringem Nutzen; elektromagnetische Verfahren können nur angewandt werden, wenn die Beimengungen magnetisch sind. Dagegen sind verschiedene elektrostatische Verfahren in Anwendung, die sich die Unterschiede des Leitvermögens von Erz und Gangart zunutze machen, wodurch die verschiedenen Teile des Gemisches von einer auf ein hohes Potential gebrachten Unterlage verschieden weit fortgeschleudert (abgestoßen) werden [vgl. Nicolardot[355], S. 98)].

Chemische Verarbeitung. Als Ausgangsstoff für alle anderen Molybdänverbindungen dient das Molybdäntrioxyd, dessen Darstellung in reinem Zustand aus den natürlich vorkommenden Erzen eine verhältnismäßig leichte Aufgabe ist.

Verarbeitung von Molybdänit. Das mechanisch möglichst gereinigte Erz wird nach Berzelius[5]) und Wöhler[47]) unter Luftzutritt bei schwacher Rotglut abgeröstet, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht. Hierbei bleiben natürlich alle nicht flüchtigen Verunreinigungen (Al, Cu, P, Si) zurück. Zu

ihrer Entfernung behandelt Brunner[54]) den beim Abrösten (unter Zusatz von Sand) entstehenden Rückstand mit Ammoniak, fällt aus der Ammoniummolybdatlösung durch wenig Ammoniumsulfid Kupfer, filtriert, verdampft zur Trockne, löst wieder in Ammoniak, filtriert unlösliche Verunreinigungen ab und dampft bis zur Kristallisation ein. Das entstehende Ammoniummolybdat wird durch Glühen oder Abdampfen mit Salpetersäure in MoO_3 verwandelt. Ähnliche Vorschriften geben auch Svanberg und Struve[22]): Die Lösung des Röstrückstandes in Ammoniak wird mit überschüssigem Kaliumcarbonat trocken gedampft und der Rückstand geglüht. Beim Auflösen in Wasser bleiben Al_2O_3 und CuO zurück. Die Lösung wird wieder trocken gedampft und der Rest mit dem doppelten Gewicht Schwefel unter Ausschluß von Luft geglüht, bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Um Phosphorsäure völlig zu entfernen, kocht man mehrfach mit Wasser und dünner Kaliumcarbonatlösung aus, bis das Molybdänsulfid rein schwarz erscheint; dann behandelt man es noch mit salzsaurem und schließlich mit reinem Wasser, worauf es durch Abrösten oder durch Salpetersäure in MoO_3 verwandelt werden kann.

Unreines Molybdäntrioxyd kann auch von nicht flüchtigen Stoffen durch Sublimation oder besser durch Verflüchtigung als Hydroxychlorid (s. S. 558) bei 300° im Salzsäurestrom getrennt werden.

Verarbeitung von Gelbbleierz. Für den Aufschluß und die weitere Verarbeitung des Wulfenits sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, die zum Teil aber nur für Versuche im kleineren Maßstabe anwendbar scheinen; sie sind im folgenden nach der Natur des Aufschlußmittels geordnet.

Zersetzung mit Säuren. 1. Der fein gepulverte Wulfenit wird zur Entfernung von Carbonaten, Phosphaten, Oxyden ($ZnCO_3$, $CaCO_3$, FeO usw.) gründlich mit verdünnter Salzsäure behandelt, gewaschen und dann mit konzentrierter Salzsäure unter Erwärmung zersetzt. Die Lösung wird konzentriert und vom ausgeschiedenen Bleichlorid getrennt, während man den Rest des Bleies durch Schwefelsäure fällt (Ullik[85])); oder aber man dampft die Lösung trocken, und behandelt den Rest mit Ammoniak, wodurch — neben unlöslichem basischen Bleichlorid — eine Lösung von Ammoniummolybdat entsteht, aus der man das Salz durch Kristallisation erhält oder MO_3 durch Eindampfen mit Salpetersäure und Ausziehen des Ammoniumnitrates mit Wasser [Wöhler, Mineralanalyse[68, S. 146])].

2. Das fein gepulverte Erz wird mit seinem $1\frac{1}{4}$ fachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure in Eisen-, Porzellan- oder Quarzschalen bis zum Verdampfen der Säure erhitzt, wobei Reduktion (Blaufärbung) eintritt. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich alles Bleisulfat ab, welches abfiltriert wird. Die Molybdänsäurelösung wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft und überschüssige Schwefelsäure abgeraucht, wobei sich Molybdänsäure abscheidet. Diese filtriert man nach dem Verdünnen mit Wasser ab und wäscht sie aus. Die Säure ist dann frei von Phosphorsäure [Elbers[31]), Wöhler[68, S. 147])]. Die Zersetzung des Minerals mit Salpetersäure[32]) ist wenig zweckmäßig[31]).

3. Nicolardot[355, S. 106]) schlägt vor, den Wulfenit mit Natriumbisulfat aufzuschließen, die Masse zu lösen, die Lösung einzudampfen und den Rest nach Erhitzen auf 300° mit Kohle und Schwefel zu glühen, wobei reines Molybdänsulfid entsteht.

4. Buchner und Mahla[33]) behandeln das mit Kohle gemengte Erz mit Chlor und ziehen das entstandene Chlorid mit Alkohol aus.

Zersetzung mit Alkalicarbonaten. Das gepulverte Erz wird nach Christl[34]) mit dem gleichen Gewicht Natriumcarbonat geschmolzen, wobei Natriummolybdat und Bleioxyd entstehen. Jenes wird noch flüssig abgegossen, in Wasser gelöst, von etwas Blei durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat befreit und mit Salpetersäure eingedampft; das neben Molybdänsäure verbleibende Natriumnitrat zieht man mit Wasser aus. Es ist bei diesem Verfahren zweckmäßig[31]), der Schmelze Eisenfeile oder Kohle zuzusetzen, um das Blei zu reduzieren.

Aufschluß mit Alkalisulfiden. 1. Man schmilzt das gepulverte Erz nach Wöhler[68, S. 147]) mit einem Gemisch von Alkalicarbonat, Kohle und Schwefel (oder auch mit Schwefelleber[35])), löst das Sulfomolybdat in Wasser und fällt dann mit Schwefelsäure MoS_3, das man auswäscht, trocknet und unter Luftabschluß glüht, wobei kristallinisches MoS_2 entsteht, das wie oben beschrieben in MoO_3 übergeführt wird.

2. Die Zersetzung des Erzes kann auch erfolgen durch Kochen mit Schwefel und Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak[28, 43]). Sehr empfohlen wird auch, das mit Salzsäure ausgewaschene Erz (siehe S. 492) in Ammoniak zu suspendieren und dann unter Erwärmung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, wobei eine rote Sulfomolybdatlösung entsteht, aus der mit Säuren MoS_3 gefällt wird, das man in MoS_2 verwandelt[43, 55]).

Reindarstellung von Molybdänverbindungen. Einige Verfahren, um Molybdäntrioxyd von nicht flüchtigen Verunreinigungen (Metalloxyden, SiO_2, P_2O_5, WO_3) zu befreien, sind bereits (S. 492) angeführt. Ein weiteres Verfahren, unreine Molybdänsäure oder ihr Ammoniumsalz zu reinigen, besteht darin, daß man dieses mehrfach umkristallisiert. Eine gewisse praktische Bedeutung kommt der Trennung der Phosphorsäure von Molybdänsäure zu; sie wird vielfach durchgeführt bei der Verarbeitung der molybdänhaltigen Flüssigkeiten und Niederschläge, die man bei der oft in großen Analysenreihen ausgeführten Bestimmung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure (in Düngemitteln, Stahl usw.) erhält. Man verfährt hierbei zweckmäßig so, daß man (aus den Filtraten) alle Molybdänsäure mit berechneten Mengen Phosphorsäure ausfällt, den gelben Niederschlag von Ammoniumphosphorsäuremolybdat in Ammoniak löst, aus der Lösung durch Magnesiamischung die Phosphorsäure entfernt und das in Lösung gebliebene Ammoniummolybdat kristallisiert und umkristallisiert oder auch daraus durch Säuren die Molybdänsäure ausfällt. Genaue Vorschriften zur Ausführung dieses Verfahrens siehe[427, 439, 44 , 461, 467]). Die praktisch wichtige Zurückgewinnung der Molybdänsäure aus den (phosphorsäurefreien) Filtraten von Phosphorsäurebestimmungen läßt sich aber auch in der Weise ausführen, daß man die Filtrate — gegebenenfalls auch unter Zusatz von Säure — eindampft oder einkocht, wobei ein beträchtlicher Teil der Molybdänsäure in fester Form ausfällt. Genaue Arbeitsvorschriften hierfür siehe[428, 429, 441, 442]). Schließlich ist auch empfohlen worden, das Molybdän aus den erwähnten Filtraten als Sulfid auszufällen[462]).

Um käufliche unreine Präparate von Molybdänsäure und Ammoniummolybdat zu reinigen, mischte Debray[55]) sie mit der gleichen Menge Ammoniumchlorid, glühte, wusch mit Wasser aus und röstete das verbleibende Gemisch von Metall, Oxyden und Sulfiden (aus Sulfaten) ab. Die feineren Reinigungsverfahren müssen in den Arbeiten über die Atomgewichte sowie in den Untersuchungen zur Trennung des Molybdäns von anderen Elementen nachgelesen werden.

Molybdänmetall.

Die Reduktion von Molybdänverbindungen zu Metall bietet keine erheblichen Schwierigkeiten; allerdings kommen für die Bereitung größerer Mengen reinen Metalles nur wenige der folgenden Verfahren in Betracht.

Darstellung durch rein chemische Reduktion.

1. Eine Bildung von Molybdän durch thermische Dissoziation (ohne Reduktionsmittel) scheint nur einmal beim Erhitzen von MoO_3 im Knallgasgebläse durch Clarke[4]) beobachtet zu sein, doch ist das Ergebnis dieses Versuches zweifelhaft.

2. Wasserstoff als Reduktionsmittel ist bei verschiedenen Verbindungen mit Erfolg angewandt worden.

Molybdäntrioxyd sowie alle niederen Molybdänoxyde liefern bei hinreichend starkem Erhitzen in Wasserstoff das Metall, dessen Reinheit natürlich von der des Ausgangsstoffes abhängt. Nach Berzelius[5]) ist zur Reduktion Weißglut erforderlich, nach Wöhler[43]) und Rammelsberg[82]) genügt starke Rotglut. Da MoO_3 bei diesen Temperaturen schon beträchtlich flüchtig ist, so dürfte es zweckmäßig sein, von einem nichtflüchtigen niederen Oxyde auszugehen (Rogers und Mitchell[250])) oder, was grundsätzlich dasselbe ist, nach Debrays Vorschlag[88]) MoO_3 bei niederer Temperatur zunächst zu rotem Oxyd (MoO_2) zu reduzieren und dann erst die Temperatur so zu steigern, daß Metall entsteht. Übrigens kann man nach Guichard[224]) eine vollständige Reduktion bereits von 500° an durchführen, allerdings mit entsprechend geringer Geschwindigkeit, so daß praktisch — wenn nicht sehr feinkörniges Metall erwünscht ist — wohl immer eine ziemlich hohe Temperatur zu wählen ist. Natürlich spielt für den Erfolg der Reduktion auch die Geschwindigkeit, mit der der entstehende Wasserdampf fortgeführt wird, eine Rolle; im Hinblick hierauf ist eine Angabe von Guichard[249]) bemerkenswert, wonach bei 800° durch ein Wasserstoff-Wasserdampfgemisch von Atmosphärendruck noch Reduktion des Molybdändioxyds zu Metall eintritt, wenn der Teildruck des Wasserdampfes unterhalb 350 mm liegt; dies wird also bei der angegebenen Temperatur der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes im Gleichgewicht $MoO_2 + 2H_2 \rightleftarrows Mo + 2H_2O$ sein*). Nach verschiedenen Autoren bietet es erhebliche Schwierigkeiten, durch Wasserstoff den Sauerstoff vollständig aus dem reduzierten pulverförmigen Metall zu entfernen; L. Meyer und Haas[98]) sowie Liechti und Kempe[99]) glaubten, daß es durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff (bei etwa 200°) leicht möglich wäre, die letzten hartnäckig zurückgehaltenen Oxydreste in Form von Debrays $MoO_3 \cdot 2HCl$ zu verflüchtigen. Vandenberghe[212]) und Guichard[260]) konnten aber zeigen, daß durch HCl höchstens MoO_3 entfernbar ist, nicht aber niedere Oxyde (die doch vorherrschen), daß dagegen bei dieser Behandlung das Metall leicht Chlor aufnimmt.

Schwierig ist die Wahl eines zur Ausführung dieser Reduktion geeigneten Gefäßmateriales, wenn jede Verunreinigung streng vermieden werden soll. Das Molybdän reagiert bei hoher Temperatur sowohl mit Platin wie mit Porzellan; bei Anwendung des ersten als Schiffchen enthält demnach das mit Wasserstoff reduzierte Metall Platin, bei Anwendung von Porzellan aber

*) Nach Guichard treten andere Oxyde zwischen MoO_2 und Mo nicht auf.

Silicium und Aluminium. Vandenberghe benutzt zur Reduktion ein Porzellanschiffchen, das sich bei der ersten Verwendung mit einer Metallschicht überzieht, die bei späteren Reduktionen schützend wirkt; Spuren von Verunreinigungen entfernt er aus dem mit Wasserstoff reduzierten Metall durch Behandlung mit Flußsäure, Salzsäure und Wasser.

Das zur Herstellung schmiedbaren Molybdäns dienende Metallpulver wird durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnen.

Molybdänchloride haben Wöhler und Uslar[44]) bei Rotglut im Glasrohr mit Wasserstoff reduziert; das Metall setzt sich dabei an den Glaswänden als Spiegel ab; offenbar wird also das Chlorid-Wasserstoffgemisch am heißen Glase reduziert.

Molybdändisulfid ist von von der Pfordten[126]) durch Wasserstoff zu Metall reduziert worden, der dies Verfahren als Darstellungsmethode empfiehlt; nach Vandenberghe[212]) nimmt aber auch bei sehr hoher Temperatur diese Reduktion sehr viel Zeit in Anspruch und das Produkt ist nicht ganz schwefelfrei; sie kann demnach nur für sehr geringe Mengen benutzt werden.

3. Kohlenstoff reduziert alle Molybdänverbindungen bei hoher Temperatur leicht, doch enthält das Produkt meist größere Mengen des Reduktionsmittels, bisweilen so viel, daß nur ein Carbid vorzuliegen scheint; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß durch geeignete Maßregeln auch auf diesem Wege ein fast reines Metall zu erhalten ist (vgl. S. 496).

Molybdänoxyde oder saures Kaliummolybdat haben bereits Hjelm[1]) und Bucholz[3]) sowie Berzelius[5]) durch starkes Glühen im Kohletiegel reduziert, doch enthält das Produkt noch 4 bis 5 Proz. C; jedenfalls ist es leichter schmelzbar als reines Metall[55]).

Erdalkalimolybdate geben beim Erhitzen mit Kohle auf 1000° bis 1400° nach Sternberg und Deutsch[157]) unter Abspaltung von Erdalkalioxyd und Entwicklung von Kohlenoxyd „Molybdän", das nach den Verfassern 3 Proz. C, nach Vandenberghe[212]) — in einer bei 100° getrockneten Probe — 8 Proz. C enthält; es liegt demnach im wesentlichen Carbid vor. Ob dieses Verfahren bei Zusatz von Molybdänsulfid[388]) günstiger arbeitet, ist nicht bekannt.

Nahe verwandt mit diesen Verfahren ist die Reduktion von MoO_3 mit Kaliumcyanid, die Loughlin[89]) an einer kleinen Probe bei hoher Temperatur durchführte.

4. Aluminium wird zur Reduktion von Molybdänoxyden zu regulinischem Metall mit großem Vorteil nach dem Goldschmidtschen aluminothermischen Verfahren angewandt. Nachdem bereits Goldschmidt selbst und Stavenhagen[239]) die Brauchbarkeit der Methode erwähnt hatten, wurden nähere Angaben darüber von Rosenheim und Braun[307]) gemacht. Hiernach verläuft die Reaktion zwischen MoO_3 und Al so stürmisch, daß dabei viel Molybdänsäure verdampft; die von Stavenhagen vorgeschlagene Förderung der Reaktion durch Zusatz flüssiger Luft dürfte deswegen eher schädlich wirken. Es ist vielmehr eine Mäßigung der Reaktion durch Zusatz eines indifferenten Stoffes angebracht. Zweckmäßig verwendet man 100 g MoO_3, 38 g Al und 50 g CaF_2 und befördert das Zusammenfließen des Metalles dadurch, daß man den Tiegel mit dem Reaktionsgemisch in Eisenthermit (Gemisch von Eisenoxyd und Aluminium) einbettet und diesen sogleich nach Beginn der Reaktion zur Entzündung bringt. Immerhin macht sich auch bei

diesem Verfahren noch die Flüchtigkeit von MoO_3 unangenehm bemerkbar, und es war daher ein erheblicher Fortschritt, als Biltz und Gärtner[320]) die Anwendung des nicht flüchtigen Molybdändioxydes vorschlugen. Sie entzündeten ein Gemisch von 80 g MoO_2 und 21 g Al mit der Zündkirsche und erhielten eine Ausbeute von 93 Proz. an geschmolzenem Metall, das als Verunreinigungen noch etwa 0,7 Proz. SiO_2 und 0,5 Proz. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (aus dem Tiegel und dem Aluminium) enthielt. Nach Watts und Breckenbridge[356]) können auch Legierungen von Calcium und Magnesium mit Aluminium zur Reduktion von MoO_3 Verwendung finden.

5. Mischmetall (eine durch Elektrolyse der Chloride hergestellte Legierung der Cerit- und Yttermetalle, s. Bd. III, 1, S. 145), das sich ganz allgemein durch erhebliches Reduktionsvermögen auszeichnet, wurde von Weiß und Aichel[298]) ganz ähnlich wie Aluminium zur Reduktion von Molybdänsäure verwendet. Die Reaktion verläuft sehr energisch; bei Überschuß des Reduktionsmittels bilden sich Molybdänlegierungen.

6. Mit Calcium in Dampfform konnte Burger[353]) leicht kleine Mengen MoO_3 zu Metall reduzieren, das dann aber noch 2 bis 3 Proz. Ca und Fe enthielt.

Darstellung durch chemische Reduktion mit elektrischer Heizung.

Vor der Auffindung des aluminothermischen Verfahrens bot der elektrische Ofen die einzige Möglichkeit, geschmolzenes Molybdän darzustellen.

1. Kohle als Reduktionsmittel im elektrischen Ofen benutzte Moissan[200]); er erhitzte das durch Glühen von Ammoniummolybdat dargestellte Molybdändioxyd (300 g) mit Zuckerkohle (30 g) in einem Kohletiegel 6 Minuten mit 800 Amp. bei 60 Volt im Lichtbogenofen, wobei ein kohlefreies Metall (mit 0,08 bis 0,28 Proz. Verunreinigungen nach Vandenberghe[212])) entsteht, wenn eine ungeschmolzene Metallschicht zwischen Tiegel und Schmelze bleibt.

In ganz entsprechender Weise konnte Guichard[214]) auch Molybdänit (Molybdänsulfid) mit 900 Amp. bei 50 Volt zu Metall reduzieren*).

2. Bor an Stelle der Kohle im Moissanschen Verfahren benutzte Binet du Jassonneix[321]); er arbeitete mit Magnesiatiegeln.

3. Silicium verwandte Neumann[357]), indem er ein Gemisch von Al_2O_3 und CaO im elektrischen Ofen mit vertikalen Elektroden einschmolz und in dies Bad ein Gemisch von Molybdänoxyd und Silicium eintrug. Das Metall enthält neben etwas Kohle noch 2 Proz. Si.

4. Eine Entschwefelung von Molybdändisulfid erzielten Muthmann und Mai[340]), indem sie Molybdänglanz (3 Mole) mit CaO (4 Mole) unter Zusatz von Calciumfluorid im elektrischen Ofen zusammenschmolzen.

Darstellung durch Elektrolyse.

Die elektrolytische Abscheidung von metallischem Molybdän ist — wenn man von einigen ziemlich unverständlichen und unwahrscheinlichen älteren Angaben absieht — bisher weder aus wässerigen Lösungen noch aus Schmelzflüssen erfolgreich durchgeführt worden.

Aus umfangreichen Versuchen von Ott[395]) über die Elektrolyse verschiedener geschmolzener Molybdate folgt, daß unter günstigen Umständen

*) An einem elektrisch geglühten Kohlestab beobachteten Pring und Fielding[374a]) im Dampf von Molybdänchloriden die Abscheidung von Metall unterhalb 1300°; Carbid soll erst bei höherer Temperatur entstehen.

hierbei geringe Mengen Metall gebildet werden, die aber stets mit MoO_2 und anderen Molybdänverbindungen stark verunreinigt sind.

Je mehr in der Schmelze das Verhältnis MoO_3 : Basis sowie die Stromdichte steigt, um so mehr tritt die Metallbildung zurück, die wahrscheinlich sekundär (durch abgeschiedenes Natrium) erfolgt. Dies Ergebnis ist durchaus verständlich, da in den Molybdatschmelzen das Molybdän bei Elektrolyse zur Anode wandert. Bessere Erfolge werden wahrscheinlich mit der Schmelzelektrolyse von Molybdänsalzen (z. B. Doppelchloriden) zu erzielen sein. Ob freilich die Angabe einer Patentschrift der Wolfram-Lampen-A.-G.[387]), daß sich aus Lösungen von $MoCl_6$ in Aceton elektrolytisch Metall abscheiden lasse, zutrifft, bleibt abzuwarten.

Daß auch in wässerigen Lösungen vollständige kathodische Reduktion — wenn auch in geringem Umfang — eintreten kann, zeigen Versuche von Férée[215]), der mitteilt, durch Elektrolyse einer salzsauren Molybdänsäurelösung mit Quecksilberkathode ein Molybdänamalgam erhalten zu haben, aus dem durch Destillation im Vakuum das Metall gewonnen werden kann, das sehr fein verteilt und infolgedessen höchst aktiv ist.

Über die technische Ausgestaltung der verschiedenen Verfahren zur Molybdändarstellung vgl. Mennicke[407g]).

Darstellung von reinem, geschmolzenem Molybdän.

Während es nach den vorstehenden Angaben keine Schwierigkeiten bietet, ein reines pulverförmiges Molybdän herzustellen, liefern alle Verfahren, bei denen das Metall in geschmolzenem Zustande gewonnen wird, nur ein mehr oder weniger unreines Erzeugnis, da sich eine Aufnahme von Verunreinigungen aus den Gefäßen, Elektroden, dem Reduktionsmittel oder den Ofengasen nicht umgehen läßt. Gelegentlich kann es aber — besonders für die Feststellung physikalischer Eigenschaften — erwünscht sein, über ein wirklich reines, geschmolzenes Molybdän zu verfügen, und aus diesem Grunde hat sich Lederer[394]) (später auch Wolf[460])) bemüht, einen Weg zu diesem Ziel zu finden. Er ging — recht unzweckmäßig! — von einem technischen Molybdänpulver mit 3,4 bis 3,7 Proz. Verunreinigungen (Fe, Al, Si, C, O) aus, preßte dies in einer Form unter hohem Druck zu Stiften, die zuerst in Wasserstoff, dann zur Erhöhung der Festigkeit und des Leitvermögens an der Luft elektrisch erhitzt wurden. Diese Stifte befestigte er an den beweglichen Elektroden eines elektrischen Vakuumofens und ließ dann zwischen ihnen in sehr verdünntem Wasserstoff den Lichtbogen übergehen. Hierbei schmolz das Molybdän und fiel in Tropfen ab. Es enthielt aber noch Eisen, Aluminium und Kohle. Die beiden ersten waren zum großen Teil durch Ausziehen des Pulvers mit Salzsäure zu entfernen. Wenn das derartig gereinigte, noch etwas chlorhaltige Metall unter Zusatz von 10 Proz. MoO_3 und etwas Wasser zu Stäben geformt*) und nach gehörigem Ausglühen in der angegebenen Weise mit dem Lichtbogen geschmolzen wurde, konnten Verunreinigungen in dem geschmolzenen Molybdän nicht mehr aufgefunden werden: Kohlenstoff war durch das beigemischte Oxyd verbrannt, Eisen und Aluminium hatten sich als Chloride verflüchtigt.

Nach diesen Erfahrungen Lederers ist das Schmelzen im Vakuum kaum eine wirksame Reinigung, und es wird die Herstellung des reinen geschmolze-

*) Dies Gemisch war unter Druck nicht zu formen.

nen Molybdäns (in kleinen Mengen) so auszuführen sein, daß man das reine pulverförmige Metall in der für die Herstellung des dehnbaren Molybdäns üblichen Weise (s. unten) zu festen, gut leitenden Stäben verarbeitet und diese dann im Lichtbogen (in sehr verdünntem Wasserstoff) tropfenweise abschmelzen läßt. Die Schmelzung kann natürlich auch durch reine elektrische Widerstandserhitzung oder nach dem von v. Wartenberg beim Wolfram benutzten Verfahren erfolgen. Zum Auffangen der Schmelzkugeln wird man ein sehr feuerfestes Material (Kalk, Magnesia, Zirkoniumdioxyd) benutzen.

Dehnbares (schmiedbares) Molybdän ist zuerst — und etwa gleichzeitig mit dem dehnbaren Wolfram — im Untersuchungslaboratorium der General Electric Company in Schenectady (N. Y.) dargestellt worden; die ersten genaueren Angaben rühren von Fink[389]) her.

Die Herstellung des dehnbaren Molybdäns ist der des Wolframs ganz nachgebildet. Das reine pulverförmige Metall wird unter hohem Druck zu einem Stabe gepreßt, dem man durch Glühen in Wasserstoff ziemliche Festigkeit und gutes Leitvermögen erteilt; dann wird er in einer Wasserstoffatmosphäre durch Wechselstrom von niedriger Spannung längere Zeit bis dicht an den Schmelzpunkt erhitzt, wobei starke Sinterung eintritt. Das Metall kann nun unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln in warmem Zustande durch Hämmern oder Walzen gestreckt werden und nimmt dabei allmählich eine sehnige oder faserige Struktur an, so daß es elastisch, walz- oder ziehbar und biegsam wird. Einzelheiten über die Ausführung und Theorie des Verfahrens werden beim Wolfram mitgeteilt. Das dehnbare Molybdän unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Metall hauptsächlich in den Eigenschaften, die von der Struktur (oder der mechanischen Bearbeitung) abhängen, z. B. in der Zugfestigkeit, der Dichte und der Härte. Es besitzt einen hohen Grad von Elastizität, so daß es sich etwa in derselben Weise wie Stahldraht bearbeiten läßt. Die durch mechanische Bearbeitung erzeugten Eigenschaften gehen durch längere starke Erhitzung mehr oder weniger wieder verloren, indem die sehnig-faserige Struktur wieder in die kristallinische übergeht (Rekristallisation, Einformung).

Physikalische Eigenschaften.

Infolge der wechselnden Darstellungsweisen und des verschiedenen Reinheitsgrades sind die Angaben über die Eigenschaften des Molybdäns nicht frei von Widersprüchen, deren Aufklärung nicht möglich ist. Aus diesem Grunde sollen hier vorzugsweise die Beobachtungen an dem neuerdings hergestellten kompakten (geschmolzenen oder geschmiedeten) Metall wiedergegeben werden, während zum Schluß die Angaben über „pyrophorisches" Molybdän folgen.

Farbe. Regulinisches Molybdän ist weiß und silberglänzend; das pulverige — nicht geschmolzene — Metall ist je nach dem Zerteilungsgrade hell-, dunkel- oder schwarzgrau; es nimmt dann durch Druck metallischen Glanz an.

Kristallform und Struktur. Das geschmolzene Metall zeigt eine kristallinische Struktur, doch ist über die Kristallform nichts Näheres bekannt. Gehämmertes und gezogenes Metall ist faserig-sehnig.

Härte und Duktilität. Lederers reines geschmolzenes Metall[394]) hatte die Härte 5,5. Moissans Metall ritzte Quarz und Glas nicht. Nach Rydberg[251]) ist die Härte ungefähr 8,5. Mo läßt sich feilen, in der Hitze auch schmieden und walzen (du Jassonneix[321]), Wöhler[44]), Moissan[200]); vgl. oben).

Die Dichte des kompakten reinen Metalls ist $d_4^{17,5^0} = 10{,}2$ nach Lederer[394]), 10,02 nach Fink[389]). Moissan[200]) und du Jassonneix[321]) fanden $d = 9{,}01$, Wolf[460]) $d_4^{17^0} = 8{,}95$*). Verschiedene ältere Autoren geben für pulveriges Material 8,6 an; die höchsten Werte sind am zuverlässigsten. Die Dichte nimmt mit zunehmender Bearbeitung zu. Z. B. hatte ein Molybdändraht nach Fink

vor dem Ziehen (nur gehämmert)			$d_{4^0} = 10{,}02$
nach dem Ziehen auf	3,75 mm	Durchmesser	„ 10,04
„ „ „ „	0,25 „	„	„ 10,29
„ „ „ „	0,038 „	„	„ 10,32

Ähnlich ändert sich die Zugfestigkeit; diese beträgt

für Draht von	0,125 mm	140—182	kg/mm²
„ „ „	0,07 „	161—189	„
„ „ „	0,038 „	189—217	„

Der lineare Ausdehnungskoeffizient soll zwischen 20° und 100° $\alpha = 3{,}6 \times 10^{-6}$ betragen (Fink[389])). Diese Zahl scheint aber irrtümlich zu sein, denn nach eigenen Messungen ist $\alpha = 5{,}3 \times 10^{-6}$, während Beckmann[457]) $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ angibt. Schad und Hidnert[469]) fanden

zwischen -142^0 und $+19^0$: $L_t = L_0 (1 + 5{,}15\,t \cdot 10^{-6} + 0{,}00570\,t^2 \cdot 10^{-6})$
„ $+19^0$ „ $+305^0$: $L_t = L_0 (1 + 5{,}01\,t \cdot 10^{-6} + 0{,}00138\,t^2 \cdot 10^{-6})$,

worin L_0 und L_t die Länge bei 0^0 und t^0 bedeuten.

Die Kompressibilität ist nach Richards und Bartlett[425]) bei 20^0 $0{,}47 \times 10^{-6}$ für 1 Megabar (= 0,987 Atm.), bei Drucken zwischen 100 und 500 Megabar.

Schmelzpunkt. Nach v. Wartenberg[375]) liegt der „wahre Schmelzpunkt" von Molybdän — gemessen mit dem Wannerpyrometer (Schmelzpunkt von Platin = 1745^0) in einem „schwarzen" Körper aus Wolfram — oberhalb 2550^0. Für ein technisches Metall fanden Ruff und Goecke[376]) (im Kohleofen) einen Schmelzpunkt von 2110^0; dieser Wert ist infolge unvermeidlicher Carbidbildung jedenfalls viel zu niedrig (vgl. bei Wolfram). Waidner und Burgess[402i]) geben den Schmelzpunkt zu 2500^0 an, während v. Pirani und Meyer[402k]) ihn nach verschiedenen Verfahren zu 2450^0 fanden.

Spezifische Wärme. Über die mittlere spezifische Wärme in verschiedenen Temperaturintervallen liegen folgende, auch auf Atomwärme umgerechnete Angaben vor:

Temperatur	Spez. Wärme	Atomwärme	
-253^0 bis -195^0	0,0141	1,35	Dewar[407a])
-188^0 „ $+20^0$	(0,062)	(6,0)	Nordmeyer[358]) (unrichtig nach[377]))
-188^0 „ $+20^0$	0,0555	5,33	Richards u. Jackson[377])
$+5^0$ „ $+15^0$	0,0659	6,33	De la Rive u. Marcet[17])
0^0 „ $+100^0$	0,0722	6,93	Regnault[16])
17^0 „ 100^0	(0,0461)	(4,43)	Lederer[394]) (ganz unwahrscheinlich)
15^0 „ 91^0	0,0723	6,94	Defacqz u. Guichard[258]) (Metall mit 0,22 Proz. Verunreinigung)
15^0 „ 264^0	0,0735	7,06	
15^0 „ 440^0	0,0740	7,10	

*) Es fehlt der Nachweis, daß das geschmolzene Metall rein war.

Während also bei sehr tiefen Temperaturen — entsprechend Nernsts Wärmesatz — die Atomwärme sehr klein ist, wird bei hohen Temperaturen der nach Dulong-Petits Gesetz zu erwartende Wert von 6 überschritten.

Über das Funken- und Bogenspektrum des Molybdäns sind neuere Messungen von Weigand[402a]) und Puhlmann[463]) ausgeführt worden.

Optische Konstanten des Metalles wurden von Coblentz[390]) bestimmt; er fand für die Wellenlängen λ folgende Werte des Reflexionsvermögens R (d. h. des Bruchteils des reflektierten vom einfallenden Licht):

$\lambda =$	0,40	0,46	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2 μ
R =	44,0	44,6	45,5	47,6	49,8	52,3	58,2	63,6 Proz.
$\lambda =$	1,4	1,6	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0 μ
R =	69,0	74,2	81,6	85,5	87,6	89,2	90,5	92,0 Proz.
$\lambda =$	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	12,0 μ		
R =	93,0	93,3	93,7	94,0	94,5	95,2 Proz.		

Theoretische Verwertung haben diese Zahlen durch Jaffé[431]) gefunden.

Das Röntgenemissionsspektrum des Molybdäns ist mehrfach gemessen worden:

Bezeichnung der Linien nach Bragg, Sommerfeld, Wagner[454]) nach Siegbahn	K-Reihe			L-Reihe				Autor
	α'	α	β	α'	α		β	
	α_2	α_1	β_1	α_2	α_1	α_3	β_1	
$\lambda \cdot 10^8 =$	0,721			5,423			5,187	Moseley[416])
	0,712		0,631					Malmer[432])
	0,714	0,709	0,633	5,410	5,403	5,381	5,175	Siegbahn und Friman[443])

Das Molybdän mit der Ordnungszahl 42 fügt sich der linearen Beziehung zwischen Ordnungszahl und Quadratwurzel aus der Frequenz gut ein[454]).

Für die Absorption der Röntgenstrahlen in Molybdän fand de Broglie[444]) in der K-Reihe die Absorptionsbandkante $\lambda \cdot 10^8 = 0{,}611$; auch dieser Wert fügt sich einer linearen Abhängigkeit der Ordnungszahl von der Quadratwurzel der Frequenz gut ein. Den relativen atomaren Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen (bezogen auf Wasser = 1 und berechnet aus Messungen an Lösungen unter Annahme der Additivität) fand Aurén[455]) beim Molybdän zu 244.

Für den elektrischen Widerstand fand Fink[389]) bei hart gezogenem Draht (25°) $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ohm/ccm, bei ausgeglühtem, weichen Draht (25°) $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ Ohm/ccm, mit dem Temperaturkoeffizienten 0,5 Proz. für 1° zwischen 0° und 170°. Auch Somerville[393]) bestimmte die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, die übrigens sehr empfindlich gegen Verunreinigungen des Metalles ist. An einem besonders reinen, gezogenen und bei 500° angelassenen Draht von 0,25 mm Durchmesser fand Holborn[472]) für die angegebenen Temperaturen (t) die folgenden Widerstandsverhältnisse ($w_{t°} : w_{0°}$) und mittleren Temperaturkoeffizienten (α):

t =	— 192°	— 78°	+ 100°	200°	300°	400°
$w_{t°} : w_{0°} =$	0,193	0,667	1,435	1,885	2,349	2,825
t =	— 135°	— 39°	+ 50°	150°	250°	350°
$100\,\alpha =$	0,415	0,427	0,435	0,450	0,464	0,478.

Den Einfluß des Druckes auf das elektrische Leitvermögen hat Beckmann[457]) bis zu 1900 Atm. untersucht.

Magnetismus. Molybdän ist nicht ferromagnetisch[298]), aber paramagnetisch. Als Wert der magnetischen Suszeptibilität für die Masseneinheit wurde gefunden von St. Meyer[240]) $\varkappa \times 10^6 = +0{,}25$, von Honda[391]) an zwei verschiedenen Proben $+0{,}039$ und $+1{,}04$, von Owen[400]), der Hondas Untersuchung fortsetzte, an vier verschiedenen Proben $+0{,}60$, $+0{,}89$, $+0{,}91$ und $+0{,}93$, wobei Temperatur und Feldstärke nur unbedeutenden Einfluß hatten. Die Ursache der großen Abweichungen dieser Zahlen ist nicht bekannt; die Verunreinigung mit Eisen, das ja die Werte stark beeinflußt, betrug bei den Molybdänproben von Honda und Owen nur 0,04 bis 0,05 Proz.

Chemisches Verhalten.

Von den Wechselwirkungen zwischen Molybdänmetall und anderen chemischen Stoffen können hier nur einige wenige, nämlich die Reaktionen mit den wichtigsten Reagentien besprochen werden; alle anderen finden sich bei den Verbindungen des Molybdäns mit den entsprechenden Stoffen erwähnt.

Molybdän ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig; bei höherer Temperatur oxydiert es sich und liefert schließlich MoO_3. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist natürlich um so größer, je feiner verteilt das Metall und je höher die Temperatur ist; bei 650° geht auch kompaktes Metall in MoO_3 über. In reinem Sauerstoff tritt schon bei 500° bis 600° vollständige Verbrennung ein (Moissan[200])); solcher kann das feinverteilte Metall in Gegenwart von wässerigem NH_3 auch in der Kälte oxydieren[308]).

Die Verbrennungswärme fand Delépine[296]) durch direkte Verbrennung zu $Mo + 3O \rightarrow MoO_3$ (fest) $+ 166140$ cal bei konstantem Volumen oder 167000 cal bei konstantem Druck, Lederer[394]) zu 168576 cal bei konstantem Volumen. Aus der Verbrennung von Metall mit Natriumperoxyd berechnete Mixter[392]) die Wärmetönung derselben Reaktion zu 181500 cal.

Wasserstoff wird von Mo im allgemeinen nicht aufgenommen[213]); wenn das Metall sich jedoch in höchst feiner Verteilung befindet, so kann es nach Hamburger[447]) etwas Wasserstoff okkludieren, den es bei 300° wieder abgibt.

Wasser verändert das Metall nicht; Wasserdampf oxydiert von 700° ab unter Bildung von MoO_2[249]).

Stickstoff vereinigt sich selbst bei hoher Temperatur nicht mit Molybdän*) (Moissan[200])); die Oxyde des Stickstoffs (N_2O, NO, NO_2) wirken bei höherer Temperatur oxydierend[187, 201]). Über Reaktionen von glühendem Molybdändraht mit sehr verdünnten Gasen vgl. Langmuir[434]).

Schwefel wirkt bei 440° auf Mo nicht ein, Schwefelwasserstoff liefert bei 1200° ein Sulfid[200]), Schwefeldioxyd bildet MoO_2, wobei Schwefel entweicht[201]).

Chlor und Brom führen Molybdän beim Erwärmen in verschiedene Chloride und Bromide über; in Gegenwart von Sauerstoff entstehen Oxyhalogenide[59]); Fluor wirkt energischer, aber Jod greift auch das glühende Metall nicht an[200]).

*) Siehe dagegen S. 668.

Kohlendioxyd oxydiert bei 700° Molybdän unter Bildung von CO; es scheinen Gleichgewichte $Mo + 2CO_2 \rightleftarrows MoO_2 + 2CO$ und $MoO_2 + CO_2 \rightleftarrows MoO_3 + CO$ oder ähnliche (unter Aufnahme von C durch das Metall) aufzutreten (vgl. S. 670) (Vandenberghe[213])).

Alkalihydroxydlösungen oxydieren das Metall nicht, geschmolzenes Kaliumhydroxyd nur langsam unter Bildung von freiem Wasserstoff und Kalium in geringen Mengen[399]). Dagegen bewirken geschmolzenes KNO_3, KNO_2, Na_2O_2 und $KClO_3$ sofortige heftige Oxydation.

Verdünnte Säuren (HF, HCl, H_2SO_4) wirken auf Molybdän kaum ein*) [200, 307]); auch konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren sind ohne erhebliche Wirkung. Konzentrierte Schwefelsäure bildet beim Erwärmen mit Molybdän (auf 200° bis 250°) zuerst grüne und blaue Oxydlösungen (unter Entwicklung von SO_2), die schließlich unter Bildung von MoO_3 farblos werden (Muthmann[138]), Rosenheim und Braun[307]), Ruder[402c])). Konzentrierte Salpetersäure von 70 Proz. HNO_3 wirkt weniger energisch oxydierend als eine 50proz. Säure; diese gibt jedoch zuerst nur eine rotbraune Lösung und einen rotbraunen Niederschlag von Mo_2O_5, während jene MoO_3 liefert (Montemartini[169]), Ruder[402c])). Gemische von HCl oder HF mit HNO_3 bewirken eine lebhafte Oxydation des Metalles; ähnlich wirkt auch ein Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4.

Salze edler Metalle werden von Molybdän zum Teil unter Abscheidung von Metall reduziert. Bei der Einwirkung auf ammoniakalische Silberlösung wird Silber quantitativ entsprechend der Gleichung $Mo + 6Ag^{\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot} + 6Ag$ abgeschieden (de Benneville[188]), Smith[170])); auch aus Goldchloridlösung wird die dem Molybdän äquivalente Menge Gold frei gemacht; Quecksilberchlorid wird durch Mo zuerst zu HgCl, dann zu Hg reduziert; selbst aus Kupfersalzlösungen scheidet Molybdän metallisches Kupfer ab — allerdings nicht quantitativ[170]).

Das geschmiedete oder gezogene Molybdän ist infolge seiner größeren Dichte gegen chemische Agentien widerstandsfähiger als das gewöhnliche Metall. Über den Einfluß der Vorbehandlung auf das chemische Verhalten von Molybdän siehe den folgenden Abschnitt.

Elektromotorisches Verhalten (Passivität).

Das Molybdän gehört wie das Chrom zu den Elementen, die anscheinend keinen festen Platz in der Spannungsreihe einnehmen; je nach der Vorbehandlung kann es sich wie ein unedles Metall (aktiv) oder wie ein edles Metall (passiv) verhalten. Was wir als „aktiv" oder „passiv" bezeichnen, sind jedoch nicht eindeutig bestimmte Zustände des Molybdäns; vielmehr vermag es zwischen der höchst aktiven und der höchst passiven Form alle Zwischenstufen kontinuierlich zu durchlaufen, wobei es sich mit dem umgebenden Medium in ein gewisses Gleichgewicht setzt. Unsere Kenntnisse von dem elektromotorischen Verhalten des Molybdäns verdanken wir hauptsächlich den Untersuchungen von Muthmann und Fraunberger[306a]) sowie von Marino[319a]).

Zur Kennzeichnung des jeweiligen Zustandes des Molybdäns benutzten Muthmann und Fraunberger das Potential zwischen Molybdän (alumino-

*) Nach Ruder[402c]) löst verdünnte HCl bei 110° langsam, während konzentrierte Säure viel weniger angreift.

thermisch gewonnen, 98—99 Proz.) und einer n-Kaliumchloridlösung, gemessen gegen eine Normal-Calomelelektrode bei 20°. Die hier angeführten Werte sind auf die Normal-Wasserstoffelektrode = 0 umgerechnet; das Vorzeichen bezieht sich auf die Ladung des Metalles.

Das stärkst aktive Metall, das Muthmann und Fraunberger herstellen konnten, hatte in der KCl-Lösung $\varepsilon_h = -0{,}74$V, während das stärkst passive $\varepsilon_h = +0{,}66$ zeigte. Zwei frische Stücke hatten $+0{,}26$ und $-0{,}02$ (Luftpotential).

Rein chemisch passivierend wirken Oxydationsmittel, aber auch einige andere Stoffe[306a]):

Anfangspotential des Molybdäns ε_h	Passivierungsmittel	Dauer der Einwirkung	Endpotential
$-0{,}22$	HNO_3 (40 proz.)	2 Min.	$+0{,}38$
$-0{,}72$	CrO_3-Lösung, konz.	14 Std.	$+0{,}66$
$-0{,}06$	HCl (20 proz.)	14 Std.	$+0{,}29$
$+0{,}02$	H_2SO_4 (16 proz.)	14 Std.	$+0{,}26$
$-0{,}48$	$(NH_4)_2S_2O_8$	2,5 Std.	$+0{,}45$
$-0{,}27$	$FeCl_3$ (16 proz.)	30 Min.	$+0{,}48$

Schnelle und sehr wirksame Passivierung findet statt durch anodische Polarisation des Molybdäns; nach Marino[319a]) ist nur auf diesem Wege der höchste Grad der Passivität zu erreichen. Geschwindigkeit und Stärke der Passivierung unterliegen nach Kuessner[393a]) erheblichen Schwankungen.

Chemische Aktivierung erfolgt durch Basen und Reduktionsmittel[306a]):

Anfangspotential ε_h	Aktivierungsmittel	Einwirkungsdauer	Endpotential ε_h
$+0{,}13$	Konz. KOH-Lösung	4 Stund.	$-0{,}72$
$+0{,}29$	Ammoniak	24 „	$-0{,}31$
$+0{,}33$	Alkal. Formaldehyd	5 Min.	$-0{,}31$

Sehr wirksam aktivierend ist kathodische Polarisation des Molybdäns, besonders in gekühlter Kaliumhydroxydlösung, die die stärkste Aktivität ergibt; den Verlauf der kathodischen Aktivierung in Säuren zeigen die folgenden Zahlen:

Anfangspotential ε_h	Potential nach kathodischer Polarisation			
		1 Min.	5 Min.	10 Min.
$+0{,}41$	in 1/300-n-H_2SO_4 mit 0,1 Amp.	$-0{,}06$	$-0{,}09$	$-0{,}11$
	in 16 proz. H_2SO_4 mit 0,25 Amp.	$-0{,}08$	$-0{,}05$	$-0{,}05$

Das passive Molybdän ist gekennzeichnet durch sein edles Potential sowie dadurch, daß es sich in Säuren (auch bei anodischer Polarisation) nicht auflöst. Für das aktive Molybdän ist charakteristisch sein unedles Potential, seine Löslichkeit in gewissen Säuren (vgl. S. 502), sowie in sauren, alkalischen und neutralen Elektrolyten bei anodischer Polarisation (falls diese nicht so stark ist, daß sie passivierend wirkt). Stets aber löst sich das aktive Molybdän, sowohl chemisch wie elektrochemisch, nur als Mo^{VI}, also als MoO_3, wodurch es sich sehr auffällig von Cr unterscheidet, das im aktiven Zustand als $Cr^{\cdot\cdot}$

in Lösung geht (Marino[319a]), Kuessner[393a])). Aktives Molybdän vermag auch Hg··-, Cu··-, Fe···-Salze zu reduzieren, sowie Ag, Au und Pt aus ihren Salzlösungen auszufällen[319a]).

Wenn hochaktives oder hochpassives Molybdän sich selbst überlassen bleiben, so nehmen sie an der Luft einen mittleren Zustand — das Luftpotential — an, das nach Muthmann und Fraunberger in KCl-Lösung etwa zwischen $\varepsilon_h = +0{,}26$ und $-0{,}02$ liegt; Marino fand, daß der passive Zustand des Molybdäns sich schneller verliert als der des Chroms.

Zahlreiche Messungen an Ketten Mo MX KCl, HgCl|Hg (MX = Neutralsalze, Säuren und Basen) sind von Marino[319a]) ausgeführt worden. Derselbe hat auch mehrere Ketten Mo|MX|H_2CrO_4|Pt gemessen; er fand in diesen bei Verwendung von höchst aktivem Molybdän eine EK von 1,50 V, mit höchst passivem Molybdän aber nur 0,20 V, also einen Unterschied von 1,3 V, ähnlich wie Muthmann und Fraunberger als höchsten Unterschied zwischen aktivem und passivem Metall 1,4 V feststellten.

Für alle galvanischen Elemente mit Molybdän als Elektrode ergeben sich erhebliche zeitliche Änderungen der EK, die sich aus den passivierenden Einflüssen des Eigenstromes hinreichend erklären.

Eine vereinzelte Messung von Egli[271a]) ergab für Mo-Pulver in 0,1 n Molybdänschwefelsäure $\varepsilon_h = +0{,}41$ V.

Aus Messungen des Potentiales von Molybdän in alkoholischer Molybdändichloridlösung leitete Wolf[460]) für das Normal-Potential des Molybdäns Werte zwischen $\varepsilon_h = +0{,}55$ und 0,53 ab; man kann diesen Zahlen nach den obigen Ausführungen nur geringe Bedeutung beilegen, sie erscheinen auch zu hoch gegenüber der Tatsache, daß durch Mo Cu·· und HgCl reduziert werden.

Pyrophorisches Molybdän. Das aus Molybdänamalgam durch Vakuumdestillation dargestellte Molybdän ist so fein verteilt, daß es sich an der Luft von selbst entzündet; es verliert diese Eigenschaft beim Erhitzen auf 400°. Das pyrophorische Metall wird von Stickstoff nicht angegriffen; mit NO_2 reagiert es unter Erglühen und Bildung von Oxyd und Nitrid. CO_2 wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und geringem Erwärmen nicht ein; dagegen oxydiert CO bei geringer Temperaturerhöhung das pyrophore Metall unter Kohleabscheidung. H_2S wirkt auch bei schwachem Erwärmen nicht ein; in SO_2 wird das Metall glühend unter Bildung von Sulfid und Oxyd (Férée[215])).

Technische Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen. Die großen Erfolge, die man in der Verbesserung der Eigenschaften von Eisen- und Stahlsorten durch Zusätze von Nickel, Chrom, Wolfram erzielte, gaben die Anregung, das Molybdän zu demselben Zwecke zu verwenden; und tatsächlich ist dies Metall in hohem Maße geeignet, in den mechanischen Eigenschaften des Stahls wertvolle Änderungen zu bewirken; so soll es z. B. die Härte erhöhen, ohne die Bruchfestigkeit zu vermindern. Es wird behauptet daß das Molybdän das Wolfram in seinen Wirkungen noch übertrifft, doch scheinen die praktischen Erfahrungen dies durchaus nicht zu bestätigen. Seiner Anwendung in sehr großem Maßstabe steht der hohe Preis hindernd im Wege. Dieser hat auch bewirkt, daß die von Moissan[177]) vorgeschlagene Anwendung des Molybdäns als Desoxydationsmittel in der Metallurgie, die erhebliche Vorteile böte, praktisch nicht durchführbar ist.

Zahlreiche Vorschläge sind gemacht worden — besonders in Patenten — das Molybdän für Glühfäden elektrischer Lampen zu verwenden; es wird aber vom Wolfram für diesen Zweck weit übertroffen, da es bei verhältnismäßig niedriger Temperatur bereits zerstäubt. Über die dauernde Verwendung von Molybdänlampen ist auch nichts bekannt geworden. Wohl aber wird gezogenes Molybdän in sehr großem Maßstabe für Elektroden und Halter elektrischer Glühlampen (Coolidge[402d])) verwendet; es eignet sich auch als Heizdraht elektrischer Widerstandsöfen (in Wasserstoff) (Winne, Dantsizen[395b])); vielleicht ist es auch für Thermoelemente bei hohen Temperaturen anwendbar. Da Molybdändraht sich in gewisse Glassorten gasdicht einschmelzen läßt, so kann es als Stromzuführung von geschlossenen Glas- und Quarzgefäßen dienen und wird in der Tat auch hierfür verwendet, z. B. bei elektrischen Stromgleichrichtern (vgl. hierzu Podszus[448])).

Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist die Anwendung der Molybdänsäure zur analytischen Bestimmung der Phosphorsäure, die hauptsächlich für die künstlichen Düngemittel in Betracht kommt. Auch sonst ist Molybdänsäure vielfach als Reagens auf anorganische und organische Stoffe vorgeschlagen worden.

Einige Molybdänsalze finden in der Photographie Verwendung; auch sollen Molybdänverbindungen als gelbe keramische Farbstoffe benutzt worden sein.

Ferner ist es nach Zsigmondi[153]) möglich, durch Zusatz von Molybdändisulfid zu Glassätzen gelbe und rote Gläser zu erzeugen.

Recht zahlreich sind die Versuche, die blaugefärbten Molybdänoxyde zum Färben von Textilwaren (besonders Seide) zu verwenden; die Farbstoffe „Mineralindigo“ und „blauer Carmin“ bestehen im wesentlichen aus blauen Molybdänoxyden.

Stellung des Molybdäns im periodischen System.

Wertigkeit, Verbindungsformen.

Nach seinem Atomgewicht findet das Molybdän seinen Platz in der sechsten Gruppe des periodischen Systems, und zwar als Glied der Nebengruppe Cr, Mo, W, U. Dementsprechend ist seine maximale Sättigungskapazität 6; in der Existenz der Permolybdate, Persulfomolybdate usw. scheint bisher — anders als beim Chrom — kein Grund gegeben, eine höhere Sättigungskapazität als möglich oder wahrscheinlich anzunehmen. Das Oxyd von Mo^{VI} hat durchaus den Charakter eines Säureanhydrides.

Auf der L. Meyerschen Atomvolumenkurve liegt das Molybdän (Atomvolumen = 9,6) kurz vor dem tiefen Minimum, das sich an das Maximum des Rubidiums anschließt, also auf einem absteigenden Ast; dem entspricht eine erhebliche Dichte des Elementes, ein sehr hoher Schmelzpunkt, geringe Flüchtigkeit und geringe Dehnbarkeit; doch sind diese Eigenschaften viel weniger extrem als beim Wolfram.

Außer in der sechswertigen Form tritt das Molybdän noch fünf-, vier-, drei- und zweiwertig auf; die Oxyde dieser niedrigen Wertigkeitsstufen haben alle basischen Charakter. Ein Vergleich der Salze von Mo^{V}, Mo^{IV}, Mo^{III}, Mo^{II} mit Verbindungen anderer Elemente der gleichen Wertigkeitsstufen ist allgemein nicht durchführbar, weil die Chemie dieser Oxydationsstufen des Mo-

lybdäns noch große Lücken aufweist. Was im einzelnen Falle bekannt ist, wird später an geeigneter Stelle erwähnt werden.

In den Verbindungen seiner höchsten Wertigkeitsstufe zeigt das Molybdän zu den entsprechenden Verbindungen der anderen Glieder der sechsten Gruppe des Systems vielfach verwandtschaftliche Beziehungen. So z. B. ist der elektronegative Charakter der Oxyde CrO_3, MoO_3, WO_3, UO_3 nach dem Atomgewicht abgestuft; er ist um so schwächer, je höher das Atomgewicht.

Besonders enge Beziehungen in bezug auf Verbindungsformen, Farbe, Isomorphie und so weiter bestehen zwischen den Salzen des Mo^{VI} und W^{VI} (unter Einschluß der Komplexverbindungen); sie werden im Kapitel „Wolfram" näher erörtert werden.

Analytisches.

Nachweis. Die Ionenreaktionen der verschiedenen Molybdänverbindungen werden bei den einzelnen Wertigkeitsstufen angeführt werden.

In allen praktisch vorkommenden Fällen wird das Molybdän im Untersuchungsobjekt entweder bereits als MoO_3 — der beständigsten Verbindungsstufe — vorhanden sein, oder es wird in diese durch die vorbereitenden Arbeiten (Auflösen, Aufschließen) übergeführt, so daß man bei der qualitativen Analyse nur mit den Reaktionen der Molybdänsäure zu rechnen hat.

Das Molybdän schließt sich in seinem Verhalten den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe an, deren Sulfide in Ammoniumsulfid löslich sind (As, Sb, Sn). Unter den gewöhnlichen Umständen erfolgt die Abscheidung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoff — meist unter vorübergehender Blaufärbung — nur langsam und nicht vollständig (vgl. S. 507). (Das dabei in Lösung verbleibende Molybdän gelangt ins Filtrat der Schwefelammoniumgruppe und kann durch Säuren daraus als MoS_3 abgeschieden werden.) Bei der Behandlung der Metallsulfide mit Ammoniumsulfid wird Molybdän gemeinsam mit Sn, Sb und As gelöst und bei der Zersetzung dieser Lösung mit Säuren wieder als Sulfid gefällt; dies ist in starker Salzsäure nicht löslich, so daß es, gemeinsam mit As, leicht von Sn und Sb getrennt werden kann. Nach Oxydation des Molybdän-Arsensulfidgemisches läßt sich Arsen durch Magnesiamischung nachweisen, während Molybdän durch die Blaufärbung mit Reduktionsmitteln (Metalle, Hydrazin usw.) sowie die Phosphorsäure-, Rhodan-, Xanthogensäure- und Wasserstoffperoxydreaktion erkannt wird. (Vgl. die Ionenreaktionen der Molybdänsäure S. 583 ff., der Rhodanverbindungen von Mo^V S. 543, und der Permolybdate S. 658.) Viele dieser Reaktionen lassen sich übrigens unmittelbar ohne vorherige Entfernung der anderen Elemente ausführen.

Zum mikrochemischen Nachweis des Molybdäns soll Urotropin geeignet sein[458]).

Wenn in einer zu untersuchenden Probe Molybdänsäure nachgewiesen ist, so muß diese vor der Prüfung auf andere Anionen entweder entfernt oder in geeigneter Weise berücksichtigt werden.

Bestimmung. a) Gewichtsanalyse: Zur Wägung des Molybdäns geeignete Formen sind das Element selbst, MoS_2, $PbMoO_4$[464]) und besonders MoO_3, das aber höchstens auf 500° erhitzt werden darf, da es darüber merklich flüchtig ist. Um Molybdän aus seinen Lösungen abzuscheiden, fällt man es entweder als Mercuromolybdat, das beim Erhitzen in MoO_3 übergeht, oder als MoS_3 durch Schwefelwasserstoff. Quantitativ erfolgt die Fällung

von MoS_3 aber nur, wenn man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte saure Lösung längere Zeit unter Druck erhitzt oder wenn man zuerst durch Ammoniumsulfid eine Sulfomolybdatlösung herstellt und diese durch eine Säure zersetzt. Das (im Goochtiegel) abfiltrierte MoS_3 wird durch vorsichtiges Abrösten in MoO_3 verwandelt.

b) Elektrolyse: Aus schwach schwefel- oder salzsauren Lösungen von Molybdaten scheidet sich Molybdän bei der Elektrolyse kathodisch in Form eines niederen Oxyds ($Mo_2O_3 \cdot aq$) ab, das durch Erhitzen (auf 400°) in MoO_3 übergeführt werden kann[402g, 460]; auch ammoniakalische Sulfomolybdatlösungen sollen zur Elektrolyse geeignet sein.

c) Maßanalyse: Reine Molybdänsäure sowie saure Molybdate lassen sich acidimetrisch durch Alkalihydroxyd, mit Phenolphthalein als Indikator, titrieren[205]. Oxydimetrisch läßt sich die Bestimmung der Molybdänsäure in verschiedener Weise durchführen; die erschöpfende Reduktion von sauren Molybdatlösungen mit Zink (z. B. im Zinkreduktor) ergibt Lösungen von Mo^{III}, die sich mit Permanganat in der üblichen Weise titrieren lassen. Man kann aber auch die Titration der reduzierten Lösung mit KJO_3 bewirken[465]. Nach einem andern Verfahren[466] reduziert man mit $TiCl_3$ zu Mo^V und titriert mit $FeCl_3$ zurück. — Die jodometrische Bestimmung von Molybdän ist von Friedheim und Euler[202] eingeführt und von Gooch und seinen Mitarbeitern[225, 232, 280a] durchgearbeitet worden; danach wird Molybdat mit KJ und HCl destilliert, wobei Reduktion zu Mo^V erfolgt; das entweichende Jod wird aufgefangen und in üblicher Weise bestimmt.

Trennung von anderen Elementen. Die Fällbarkeit des Molybdäns aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ermöglicht eine leichte Trennung von allen Elementen, die nicht zur H_2S-Gruppe gehören; durch die Löslichkeit seines Sulfids in Ammoniumsulfid gelingt weiterhin die Trennung von Ag, Pb, Cu, Hg und Bi, wobei allerdings zu beachten bleibt, daß in Gegenwart von Sulfomolybdaten gewisse Metallsulfide (z. B. CuS) in Ammoniumsulfid eine merklich erhöhte Löslichkeit zeigen. Von Arsen kann Molybdän durch Destillation aus salzsaurer Lösung getrennt werden. — Ein vielfach zur Abtrennung des Molybdäns von anderen Elementen gangbarer Weg beruht auf der leichten Flüchtigkeit von MoO_3 im HCl-Strom (vgl. S. 559); ferner ist die Fällung als Mercuromolybdat in manchen Fällen zur Absonderung von Molybdän geeignet. Über die Trennung des Molybdäns von anderen Metallen durch Elektrolyse vgl. [449].

Die Trennung der Molybdänsäure von Wolframsäure gelingt durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Weinsäure. Dies Verfahren ist aber umständlich; eine Trennung von MoO_3 und WO_3 mit Zinnchlorür[435] beruht auf der Abscheidung von blauem Wolframoxyd.

Auf die Bedeutung der Molybdänsäure als Reagens, insbesondere für Phosphorbestimmungen, ist bereits hingewiesen worden. Die Verarbeitung der bei diesen Analysen abfallenden Laugen auf MoO_3 wurde auf S. 493 besprochen.

Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns.

Normale Salze von Mo^{II} (die in Lösung das Ion $Mo^{··}$ liefern sollten) sind nicht bekannt; dagegen existiert eine Anzahl von Stoffen, die Mo^{II} in Form halogenhaltiger polymolekularer Komplexe von amphoterem Charakter

enthalten. Diese eigenartigen und ziemlich vereinzelt dastehenden Verbindungen — sie finden nur in einigen jüngst beschriebenen Wolfram- und Tantalhalogeniden ein Gegenstück — wurden von Blomstrand[59, 69]) entdeckt und von ihm und später von seinem Schüler Atterberg[96]) näher untersucht, doch besteht auch jetzt noch über Zusammensetzung, Wechselbeziehungen und Konstitution vielfach Unsicherheit.

Die Grundstoffe dieser Komplexverbindungen sind die wasserfreien Salze der empirischen Zusammensetzung $MoCl_2$, $MoBr_2$, MoJ_2, die vornehmlich durch Dissoziation halogenreicherer Molybdänsalze bei höherer Temperatur entstehen und rationell als Mo_3R_6 formuliert werden müssen. Sie sind an und für sich in Wasser unlöslich, können aber — mit Ausnahme des Jodids, das bisher nur wasserfrei bekannt ist — durch Säuren wie durch Alkalien gelöst werden, wobei allem Anschein nach verschiedene, nahe verwandte, wasserhaltige Komplexe entstehen, die sich alle durch die Formel $[Mo_3R_4X_m]Y_n$ (wo R = Cl, Br) darstellen lassen. Die Gründe für diese Auffassung werden später nach Besprechung der Einzelheiten mitgeteilt werden.

Bemerkenswert ist, daß diese Stoffe alle gegen Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, sehr beständig sind. Die dem Komplex $[Mo_3R_4X_m]$ angehörenden Halogenatome sind in Lösung nicht dissoziierbar.

Das sogenannte **Molybdändichlorid,** richtiger **4-Chloro-3-Molybdän-2-chlorid** Mo_3Cl_6, wird nach Blomstrand[59]) dargestellt durch Erhitzen*) von reinem $MoCl_3$ in einem trockenen CO_2-Strom auf schwache Rotglut; dabei zerfällt das Chlorid des dreiwertigen Mo in die nächsthöhere und niedrigere Sättigungsstufe im Sinne der Gleichung $6\,MoCl_3 \rightarrow Mo_3Cl_6 + 3\,MoCl_4$; das entstehende 4-Chlorid verflüchtigt sich. Sorgfältige Temperaturregulierung ist hierbei notwendig, weil bei zu niedriger Temperatur die Reaktion unvollständig ist, bei zu hoher aber weitgehende Zersetzung eintritt. Das benutzte Kohlendioxyd muß frei von Luft und Feuchtigkeit sein, weil sonst Nebenprodukte (Oxychloride), die kaum zu entfernen sind, entstehen. Deswegen verteilten Liechti und Kempe[99]) das zu zersetzende Trichlorid auf mehrere Schiffchen, deren erstes dann die aus den Verunreinigungen des Gases entstehenden Nebenprodukte enthält, die durch Ausziehen mit warmer verdünnter Salpetersäure beseitigt werden können. (Nach Muthmann und Nagel[231]) wird hierbei Mo_3Cl_6 zum Teil in $(Mo_3Cl_4)(OH)_2$ übergeführt.)

Mo_3Cl_6 entsteht auch — neben $MoCl_3$ — beim Erhitzen von Molybdän mit Mercurochlorid oder beim Überleiten eines Gemisches von wenig Chlor mit viel Kohlendioxyd über das mäßig erwärmte Metall (Blomstrand[59])). Alle Darstellungsverfahren sind wenig handlich und lassen in den Ausbeuten viel zu wünschen übrig.

Mo_3Cl_6 ist ohne erkennbare Kristallform, amorph; seine Farbe ist mattgelb[59]), nach Behandlung mit HNO_3 schwefelgelb[99]). Es ist sehr wenig flüchtig und in Wasser ganz unlöslich; dagegen löst es sich in absolutem Alkohol und in Äther. Muthmann und Nagel[231]) haben die Siedepunkte alkoholischer Lösungen bestimmt:

0,1995 g Mo_3Cl_6 in 21,8 g Alkohol, Siedepunktserhöhung 0,020°
0,4030 „ „ „ „ „ „ „ 0,062°.

*) Zweckmäßig im elektrischen Ofen (Rosenheim und Kohn[378])).

Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 526 und 513, im Mittel 520, während sich für Mo_3Cl_6 501 berechnet. Die absolut alkoholische Lösung leitet den elektrischen Strom sehr wenig[150, 231, 460]), nach Wolf[460]) beträgt das molare Leitvermögen bei 20° für die Verdünnungen 50 bis 400 l nur 1,05 bis 1,21; nur wenig besser leitend ist die Lösung in 96proz. Alkohol, aus der sich bei Elektrolyse an der Kathode $[Mo_3Cl_4](OH)_2$ abscheidet (Muthmann und Nagel[231])). Auch die Lösungen in Propylalkohol, Aceton, Pyridin und Methylalkohol zeigen geringes Leitvermögen[460]).

An der Luft ist Mo_3Cl_6 beständig, beim Erhitzen entstehen zuerst Oxychloride, dann Trioxyd; beim Erhitzen in Wasserstoff tritt Reduktion zu Metall ein.

Erwähnt wurde bereits, daß Mo_3Cl_6 in Wasser ganz unlöslich ist; Säuren (ausgenommen Salpetersäure) sowohl wie Alkalien lassen aber leicht gelbe Lösungen entstehen. Verschiedene Gründe sprechen nun dafür, daß Mo_3Cl_6 als solches überhaupt nicht in Lösung geht, sondern bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien unter Aufnahme von Wasser und Funktionswechsel von Chloratomen in verwandte, aber konstitutiv verschiedene Komplexverbindungen übergeführt wird, die als die eigentlich gelösten Stoffe zu betrachten sind und die allen aus den Lösungen sich abscheidenden — stets wasserhaltigen — Verbindungen zugrunde liegen.

Einwirkung von Säuren auf Mo_3Cl_6.

Nach Blomstrand u. a. wird Mo_3Cl_6 von verdünnter und konzentrierter Salpetersäure sowie von Königswasser kaum angegriffen; in warmer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Entwicklung von Chlorwasserstoff, ein Beweis für die ungewöhnlich feste Bindung des Chlors. Die Lösung in Schwefelsäure gibt die Cl'-Reaktion. In Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HJ) löst sich Mo_3Cl_6 leicht, besonders wenn sie etwas konzentriert und warm sind. Diese Lösungen liefern nun beim Stehen nach Blomstrands Angaben, die bisher nicht bestätigt worden sind, je nach der benutzten Säure die Verbindungen

$[Mo_3Cl_4]Cl_2 \cdot 3H_2O$, dünne, lichtgelbe Schuppen, unlöslich in Wasser;

$[Mo_3Cl_4]Br_2 \cdot 3H_2O$, glänzende, rötlichgelbe, dünne Schuppen, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, gibt mit HNO_3 auch beim Kochen nur HBr;

$[Mo_3Cl_4]J_2 \cdot 3H_2O$, schuppig kristallinischer Niederschlag.

Tiefergreifend ist die Wirkung der Säuren, wenn die erwähnten Lösungen auf dem Wasserbade stark konzentriert werden. Die salzsaure Lösung von Mo_3Cl_6 gibt nämlich unter diesen Umständen, wie übereinstimmend Blomstrand[59]), Liechti und Kempe[99]) und Rosenheim und Kohn[378]) gefunden haben, schöne lichtgelbe Nadeln oder Prismen, die in Wasser (s. unten), Alkohol und Äther löslich sind. Diese Verbindung formulierte Blomstrand als $Mo_3Cl_6 \cdot 6H_2O$, während Liechti und Kempe aus ihren wenig übereinstimmenden Analysen die Formel $Mo_3Cl_6 \cdot 4{,}5H_2O$ ableiteten. Rosenheim und Kohn konnten dann aber entscheidend zeigen, daß die Verbindung nicht ein „Hydrat" des Mo_3Cl_6 ist, sondern die Zusammensetzung $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ besitzt; es ist also HCl (oder Cl) in die Molekel eingetreten. Gestützt wird dieser analytische Befund durch die Beobachtung, daß der Stoff an der Luft HCl abgibt (unter Verfärbung), in HCl-Atmosphäre aber haltbar ist;

bei 100° gibt er auch in HCl-Gas HCl sowie $3H_2O$ ab und es verbleibt $Mo_3Cl_6 \cdot H_2O$, welches das letzte Mol Wasser bei 200° (unter teilweiser Zersetzung) verliert. $(Mo_3Cl_6)HCl \cdot 4H_2O$ reduziert ammoniakalische Silberlösung, wobei auf je ein Mo 4 Ag abgeschieden werden, ein Beweis für die Zweiwertigkeit des Molybdäns.

Nach Beobachtungen von Blomstrand wird die Verbindung, die wir jetzt als $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ formulieren müssen (wenngleich außerdem die Existenz von $Mo_3Cl_6 \cdot 6H_2O$ nicht unwahrscheinlich ist), bei Behandlung mit wenig Wasser (s. unten) in das bereits erwähnte wasserunlösliche $Mo_3Cl_6 \cdot 3H_2O$ verwandelt, das sich auch bisweilen aus konzentrierten Lösungen von $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ abscheiden soll; die Rosenheim-Kohnsche Formel läßt diese Erscheinungen — Abspaltung von HCl durch Wasser, Hydrolyse — ganz erklärlich erscheinen, während die älteren Formeln kaum damit in Einklang zu bringen sind. Die klare Auflösung von $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ in reichlich Wasser trübt sich nach einiger Zeit — besonders beim Erwärmen — unter Abscheidung eines amorphen Niederschlags, der nach Blomstrand aus $(Mo_3Cl_4)(OH)_2$ besteht, aber wohl nicht einheitlich ist.

Die Lösungen von Mo_3Cl_6 in Brom- und Jodwasserstoffsäure verhalten sich nach Blomstrand beim Einengen auf dem Wasserbade ganz ähnlich wie die salzsauren Lösungen. Sie liefern rotgelbe Prismen, die nach Blomstrands — allerdings sehr unvollständigen — Analysen die Zusammensetzung $(Mo_3Cl_4)Br_2 \cdot 6H_2O$ und $(Mo_3Cl_4)J_2 \cdot 6H_2O$ besitzen*). Beide Stoffe sind in Alkohol und Äther löslich. Das 4-Chloro-3-Molybdän-2-bromid löst sich auch anfangs leicht in Wasser, doch scheidet sich aus der Lösung bald ein körniges (nicht einheitliches) Pulver ab; das 4-Chloro-3-Molybdän-2-jodid dagegen liefert mit Wasser sofort $(Mo_3Cl_4)(OH)_2$. — Es wäre nun sehr naheliegend, für diese Verbindungen ähnliche Formeln anzunehmen, wie sie Rosenheim und Kohn für das analog dargestellte Chlorid festgestellt haben, also etwa $Mo_3Cl_6 \cdot HBr \cdot 4H_2O$ und $Mo_3Cl_6 \cdot HJ \cdot 4H_2O$, doch widersprechen dem Blomstrands Zahlen, der für das Jodid wenigstens das Verhältnis $Cl : J = 2 : 1$ fand. Demnach erscheint es nicht ausgeschlossen, daß trotz der vorhandenen Ähnlichkeit in Bildung und Verhalten die Produkte der Einwirkung von HCl, HBr und HJ verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Über die Konstitution der beschriebenen Verbindungen siehe S. 514.

Einwirkung von Alkalien auf Mo_3Cl_6; 4-Chloro-3-Molybdän-2-hydroxyd.

Mo_3Cl_6 löst sich in kalten Kalium- und Natriumhydroxydlösungen mit gelber Farbe; werden diese Lösungen erwärmt, so scheidet sich ein schwarzer amorpher Niederschlag ab, den Blomstrand[59]) für ein Hydrat von MoO hielt, der aber nach eingehender Untersuchung von Muthmann und Nagel[231]) als $Mo(OH)_3$ zu betrachten ist, das sich aus Mo_3Cl_6 unter Wasserzersetzung (Entwicklung von Wasserstoff, siehe auch beim Bromid, S. 512) bildet. Auch Ammoniaklösung liefert mit Mo_3Cl_6 eine gelbe Lösung, die beim Kochen ein braunes stickstoffhaltiges Produkt abscheidet. Die gelbe alkalische Lösung von Mo_3Cl_6 gibt auf Zusatz von Essigsäure (oder beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von CO_2) einen lichtgelben amorphen Niederschlag der Zusammensetzung $(Mo_3Cl_4)(OH)_2 \cdot 2H_2O$, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich

*) Dies spricht für die Existenz eines analogen Chlorids.

in frisch gefälltem Zustand aber in starken Säuren leicht löst; dabei entstehen die erwähnten Verbindungen $(Mo_3Cl_4)R_2$ (R = Cl, Br, J), bei denen nur die Anionen R dissoziieren. Schon durch Auswaschen des Hydroxyds mit warmem Wasser wird seine Reaktionsfähigkeit mit Säuren stark vermindert (Blomstrand[59]). Dasselbe Hydroxyd entsteht auch nach Muthmann und Nagel[231]) bei Elektrolyse einer Lösung von Mo_3Cl_6 in 96proz. Alkohol an der Kathode.

Aus der alkalischen (oder ammoniakalischen) Mo_3Cl_6-Lösung scheidet sich, bisweilen freiwillig, sicherer auf Zusatz von Ammoniumchlorid, ein anderes Hydrat des Chloro-Molybdänhydroxyds $(Mo_3Cl_4)(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in kleinen, glänzenden, gelben Kristallen aus (Blomstrand[59])); nähere Angaben darüber liegen nicht vor, doch sind die Eigenschaften wohl denen des analogen Bromo-Molybdänhydroxyds ähnlich (s. unten).

Doppelsalze des Mo_3Cl_4-Komplexes.

Durch Zusatz von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Mo_3Cl_6 in Kaliumhydroxyd- oder Ammoniaklösung und Eindampfen erhielt Blomstrand[59]) eine Anzahl gelber bis gelbroter Doppelsalze der allgemeinen Formel $(Mo_3Cl_4)R_2 \cdot 2MR \cdot 2H_2O$ [M = K, NH_4; R = Cl, Br, JJ, die sich aus den entsprechenden Säuren umkristallisieren lassen, aber mit Wasser und zum Teil auch mit Alkohol zerfallen. Es wurden erhalten:

$(Mo_3Cl_4)Cl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$, strohgelb; $(Mo_3Cl_4)Cl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$;
$(Mo_3Cl_4)Br_2 \cdot 2KBr \cdot 2H_2O$: $(Mo_3Cl_4)Br_2 \cdot 2NH_4Br \cdot 2H_2O$, gelbrot;
$(Mo_3Cl_4)J_2 \cdot 2KJ \cdot 2H_2O$; $(Mo_3Cl_4)J_2 \cdot 2NH_4J \cdot 2H_2O$.

Die analytischen Angaben zur Begründung dieser Formeln sind unzureichend; festgestellt wurde, daß von dem vorhandenen Halogen nur die Hälfte dissoziierbar ist.

Rosenheim und Kohn[378]) erhielten unter Verhältnissen, wo das Chlorammoniumdoppelsalz hätte entstehen sollen, eine Verbindung $(NH_4)Mo_3Cl_7 \cdot NH_3$ (?) und beschreiben andererseits ein Pyridiniumdoppelsalz $(C_5H_5N)_3H_3 \cdot Mo_3Cl_9 \cdot 3H_2O$, das tiefgelbe Nadeln bildet und aus $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ und Pyridiniumchlorid entsteht.

Das dem Molybdändichlorid analoge **Molybdändibromid**, richtiger 4-Bromo-3-Molybdän-2-bromid, Mo_3Br_6, ist infolge größerer Beständigkeit leichter zugänglich als jenes; es bildet sich unter Verhältnissen, wo die bromreicheren Salze nicht mehr existenzfähig sind, so z. B. beim starken Glühen von $MoBr_3$ (Blomstrand[69])). Wird Molybdän im Bromdampf erhitzt, so bleibt Mo_3Br_6 als nichtflüchtig zurück und kann mit Wasser gereinigt werden[59]). Atterberg[96]) stellte es aus Molybdän dar durch einen mit Brom beladenen luftfreien Kohlendioxydstrom bei hoher Temperatur.

Mo_3Br_6 bildet eine gelbrote (unkristallisierte) Masse, die jedenfalls recht schwierig schmelzbar und sehr wenig flüchtig ist; in Wasser sowie in allen Säuren*) ist es unlöslich; auch von einer Löslichkeit in Alkohol oder Äther

*) Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Chlorid; ob mit Säuren analoge Umsetzungen eintreten wie beim Chlorid unter Bildung der später beschriebenen Verbindungen $(Mo_3Br_4)R_2$, ist nicht bekannt, aber nicht unwahrscheinlich.

wird nichts erwähnt. In Alkalien dagegen löst es sich — wenn sie verdünnt sind — zu einer gelben Flüssigkeit, während konzentrierte Alkalien sowie starkes Erwärmen völlige Zersetzung unter Abscheidung des schwarzen $Mo(OH)_3$ und Entwicklung von Wasserstoff bewirken (Muthmann und Nagel[231])).

Die gelbe alkalische Lösung setzt beim Stehen an der Luft (unter Aufnahme von CO_2) oder nach Zusatz von Ammoniumchlorid (zur warmen Lösung) goldgelbe, glänzende Kristalle (fast würfelförmige Rhomboeder, oft mit Basis) eines Hydroxyds ab[59, 69, 96, 231]), 4-Bromo-3-Molybdän-2-hydroxyd-8-Hydrat $(Mo_3Br_4)(OH)_2 \cdot 8H_2O$; in amorpher Form entsteht dieselbe Verbindung durch Ausfällung mit CO_2 oder Essigsäure. Sie verliert über Schwefelsäure $6H_2O$ und geht bei 100° in das schön rot gefärbte wasserfreie $(Mo_3Br_4)(OH)_2$ über. Das Hydroxyd bleibt alkalilöslich, solange es nicht über 90° erhitzt wurde; beim Erwärmen der Alkalilösung tritt Wasserstoffentwicklung ein nach der Gleichung

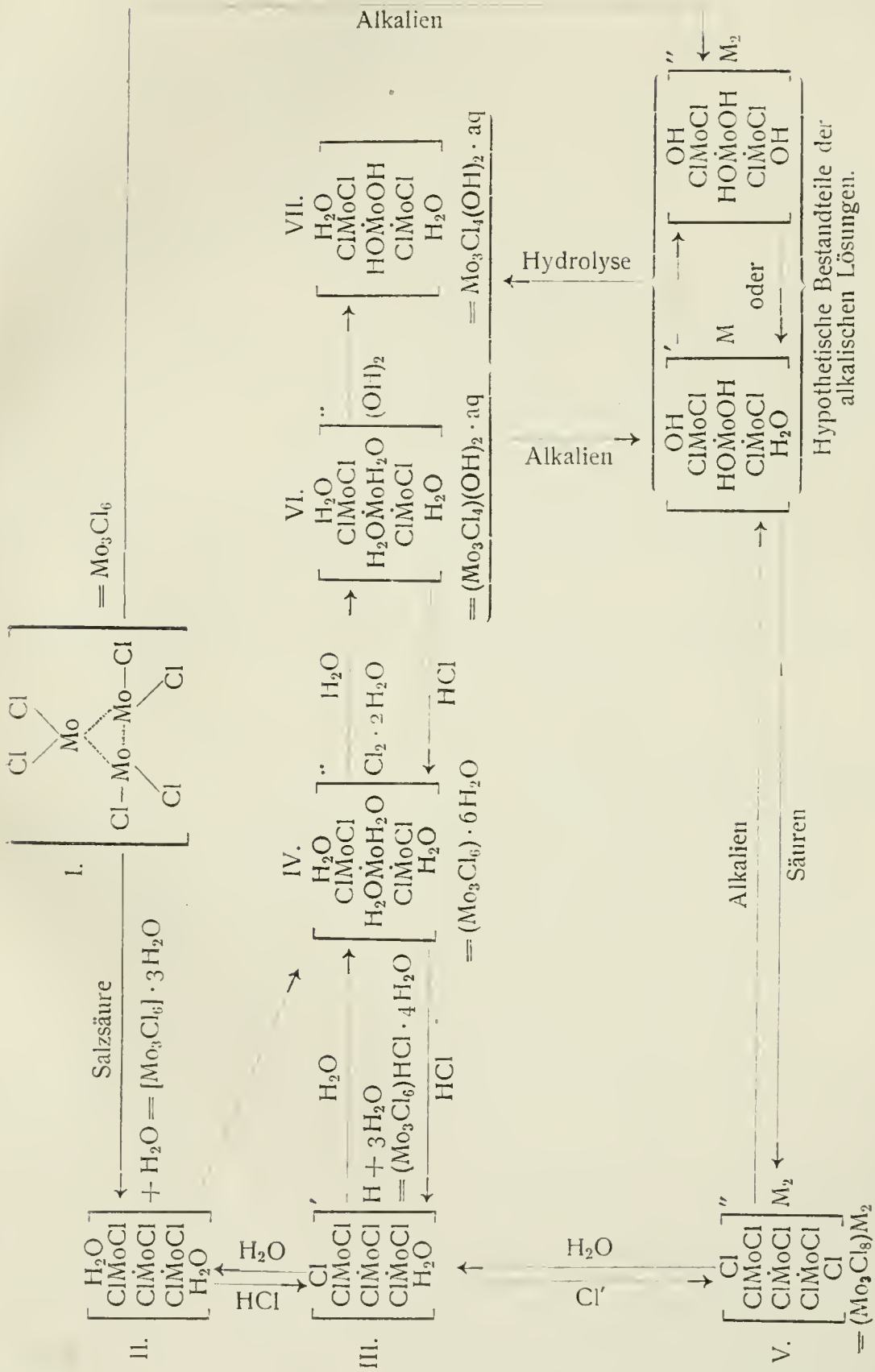
$$(Mo_3Br_4)(OH)_2 + 4KOH + 3H_2O \rightarrow 3Mo(OH)_3 + 4KBr + 3H,$$

ein Beweis für die Zweiwertigkeit des Molybdäns in diesen Verbindungen.

Durch Säuren im Überschuß werden die alkalischen Lösungen gefällt; CO_2 und Essigsäure bilden das Hydroxyd zurück, die mit anderen Säuren entstehenden Niederschläge sind die Salze des (wahrscheinlich noch 2 Mole H_2O enthaltenden) 4-Bromo-3-Molybdänkomplexes mit den fällenden Säuren; sie zeichnen sich durch große Unlöslichkeit in Säuren aus, woraus sich dann auch das von Mo_3Cl_6 abweichende Verhalten des Mo_3Br_6 gegen Säuren erklärt. Folgende Verbindungen, die alle gelb bis gelbrot und wasserhaltig sind, wurden dargestellt und analysiert (Blomstrand[59, 69]), Atterberg[96])):

Fluorid: $(Mo_3Br_4)F_2 \cdot 3H_2O$,
Chlorid: $(Mo_3Br_4)Cl_2 \cdot 3H_2O$, wird durch heißes Wasser z. T. in $(Mo_3Br_4)(OH)_2$ verwandelt, gibt bei 100° kein Wasser ab;
Bromid: $(Mo_3Br_4)Br_2 \cdot 3H_2O$,
Jodid: $2(Mo_3Br_4)J_2 \cdot (Mo_3Br_4)(OH)_2 \cdot 9H_2O$; dies ist wohl ein durch Hydrolyse des normalen Jodids entstandenes Gemisch;
Sulfat: $(Mo_3Br_4)SO_4 \cdot 3H_2O$,
Nitrat: $(Mo_3Br_4)(NO_3)_2$ (?),
Phosphat: $(Mo_3Br_4)(H_2PO_4)_2$,
Chromat: $(Mo_3Br_4)CrO_4 \cdot 2H_2O$,
Molybdat: $(Mo_3Br_4)MoO_4 \cdot 2H_2O$,
Oxalat: $(Mo_3Br_4)C_2O_4 \cdot 4H_2O$.

Molybdändijodid, MoJ_2 oder Mo_3J_6, entsteht beim Erwärmen von Molybdänpentachlorid in Jodwasserstoffgas; es ist ein braunes, amorphes, unschmelzbares, nichtflüchtiges Pulver von der Dichte 4,3, das sich in Wasser und Alkohol nicht löst. Beim Erhitzen im Vakuum ist es sehr beständig, in Luft dagegen tritt Oxydation ein. Wasser greift das Jodid in der Kälte nur wenig an, spaltet aber in der Hitze HJ ab (Guichard[216])). Den äußeren Eigenschaften nach scheint dies Jodid den anderen Halogenverbindungen zu entsprechen, wäre demnach also trimolekular; ob es sich auch sonst ähnlich verhält, ist nicht bekannt.


Alkalien
I.
Salzsäure
$+ H_2O = [Mo_3Cl_6] \cdot 3H_2O$
$= Mo_3Cl_6$
II.
H_2O
HCl
III.
$H + 3H_2O$
$= (Mo_3Cl_6)HCl \cdot 4H_2O$
HCl
$= (Mo_3Cl_6) \cdot 6H_2O$
IV.
$Cl_2 \cdot 2H_2O$
HCl
V.
$= (Mo_3Cl_8)M_2$
M_2
H_2O
Cl′
Alkalien
Säuren
VI.
$(OH)_2$
$= (Mo_3Cl_4)(OH)_2 \cdot aq$
Alkalien
VII.
$= Mo_3Cl_4(OH)_2 \cdot aq$
Hydrolyse
M
oder
M_2
Hypothetische Bestandteile der alkalischen Lösungen.

Die Konstitution der Verbindungen von Mo^{II}.

Die Blomstrand-Atterbergsche Auffassung der beschriebenen Verbindungen, der wir bisher gefolgt sind, läßt sich unter Berücksichtigung der neueren Beobachtungen und unter Anwendung der Wernerschen Lehre von den Komplexverbindungen etwas erweitern und vertiefen, wenn man davon ausgeht, daß die verschiedenen Stoffe in dem Komplex (Mo_3R_4) noch Wasser oder Hydroxylgruppen enthalten. Für die Aufstellung der Konstitutionsformeln sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

1. Wertigkeit des Molybdäns. Aus der Menge des bei Zersetzung von $(Mo_3Br_4)(OH)_2$ mit KOH entwickelten Wasserstoffs (S. 512) und des aus ammoniakalischer Silberlösung durch $(Mo_3Cl_4)HCl \cdot 4H_2O$ abgeschiedenen Silbers (S. 510) folgt die Zweiwertigkeit des Molybdäns.

2. Molekulargröße. Siedepunktsbestimmungen alkoholischer Chloridlösungen führten zur Formel Mo_3Cl_6 (s. S. 508); daß auch die anderen Stoffe trimolekular sind, ergibt sich daraus, daß in ihnen allen der unveränderliche Komplex $MoR_{1,33}$ auftritt, der atomistisch als (Mo_3R_4) aufgefaßt werden muß.

3. Dissoziation der Halogene und sonstigen Anionen. In allen beschriebenen Verbindungen, soweit sie löslich sind, können elektrolytisch dissoziiert (leicht ausgetauscht) nur diejenigen Anionen werden, die nicht dem Komplex (Mo_3R_4) angehören; dieser ist selbst gegen gemäßigte Einwirkung von Alkalien beständig, während andererseits die halogenreicheren Komplexe leicht — schon durch Wasser — bis zu (Mo_3R_4) hydrolysiert werden.

4. Wassergehalt. Bei allen aus Lösungen entstehenden Stoffen fehlt nie ein Wassergehalt, der bei analogen Stoffen meist merkwürdig übereinstimmend ist.

5. Amphoterer Charakter. Das Radikal Mo_3R_4 kommt einerseits in positiven, andererseits in negativen Komplexen vor, die beide leicht in ein kristallisiertes Hydroxyd übergehen.

Zur Veranschaulichung dieser allgemeinen und der besonderen Eigenschaften der beschriebenen Verbindungen hat Koppel[396]) eine Reihe von Konstitutionsformeln vorgeschlagen, die in der vorstehenden Übersicht (S. 513) angeführt sind. Zwar tragen sie vorläufig noch hypothetischen Charakter, aber sie bringen die Eigenschaften und Wechselbeziehungen der Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns, soweit sie bekannt sind, zum klaren Ausdruck.

Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns.

Die Untersuchungen über die Abkömmlinge des dreiwertigen Molybdäns sind nicht sehr umfangreich und geben kein ganz deutliches Bild dieser Valenzstufe; einigermaßen unterrichtet ist man nur über die Halogenverbindungen (besonders die Doppelsalze), das Hydroxyd und das Sulfid von Mo^{III}, sowie über die komplexen Rhodanide. Man gelangt zu ihnen am besten durch Reduktion höherwertiger Molybdänverbindungen, bisweilen auch unmittelbar vom Metall aus. Das Chlorid und Bromid — MoF_3 und MoJ_3 sind noch nicht erhalten — sind völlig unlöslich in Wasser; es gelingt aber, ihre Lösungen herzustellen, indem man saure Molybdäntrioxydlösungen reduziert; dies kann auf rein chemischem Wege erfolgen, z. B. durch Zink und Säure oder durch Alkaliamalgam, viel zweckmäßiger und sauberer aber ist es, die Reduktion nach Chilesotti[281]) elektrolytisch an der Quecksilberkathode durchzuführen. Auch schwefelsaure Lösungen von Mo^{III} und vor

allen Dingen die komplexen Rhodanide sind auf diesem Wege zu erhalten. Die reduzierten sauren Lösungen der Halogensalze sind purpurrot, bisweilen olivgrün, die der Rhodanide gelb; aus jenen oder aus den festen Halogeniden erhält man durch Alkalien $Mo(OH)_3$, das sich wiederum mit Säuren zu Salzen vereinigt, die aber — abgesehen von Doppelsalzen — aus den Lösungen bisher noch nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnten. Die Verdampfungsrückstände solcher Salzlösungen sollen grau oder grauschwarz sein und sich auch mit dieser Farbe in Wasser lösen; da andererseits die sauren Lösungen rot sind, so liegt die Annahme nahe, daß die Salze von Mo^{III} stark zur Hydrolyse neigen und daß die erwähnten grauschwarzen Färbungen durch Hydroxyd — vielleicht in kolloidaler Form — bedingt sind; in der Tat neigen auch die Halogendoppelsalze stark zur Hydrolyse.

Über die Ionenreaktionen von $Mo^{\cdots}$ finden sich folgende Angaben: H_2S fällt braunschwarz; $(NH_4)_2S$ fällt gelbbraun, der Niederschlag ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. OH' und CO_3'' fällen schwarzes Hydroxyd, das sich nur in überschüssigem Ammoniumcarbonat löst. Phosphation fällt braunschwarzes Phosphat. $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen dunkelbraunen, $K_3Fe(CN)_6$ einen rotbraunen Niederschlag; der erste löst sich im Überschuß des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe. Oxalsäure fällt nicht. Diese wenig bestimmten Angaben müssen mit aller Vorsicht aufgenommen werden. Natürlich fehlen diese Reaktionen bei den komplexen Rhodaniden. Bemerkenswert ist, daß die Salze und Lösungen von Mo^{III} nicht besonders stark zur Oxydation neigen.

Eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten von Mo^{III} mit Cr^{III} ist unverkennbar; sie zeigt sich deutlich auch in der analogen Zusammensetzung und der Isomorphie der Salze $[Mo(CNS)_6]R_3 \cdot aq$ und $[Cr(CNS)_6]R_3 \cdot aq$.

Molybdäntrifluorid ist weder wasserfrei noch wasserhaltig in fester Form bekannt; es ist jedenfalls in der purpurroten Lösung enthalten, die Berzelius aus $Mo(OH)_3$ und Flußsäure erhielt. Seine Doppelsalze sind als violette, wenig lösliche, kristallinische Niederschläge von Rosenheim und Braun[307]) erhalten worden durch Zusatz von Alkalifluorid zu der purpurroten Trichloridlösung (s. unten).

Doppelsalze von Molybdäntrifluorid[307]). $MoKF_4 \cdot H_2O$ ist hellviolett und wird durch Wasser — schnell in der Hitze — hydrolysiert. $Mo(NH_4)F_4 \cdot H_2O$ ähnelt dem Kaliumsalz, ist aber leichter löslich; aus der Mutterlauge dieses Salzes bildet sich beim Verdunsten ein zweites Doppelsalz $Mo_2(NH_4)_3F_9 \cdot 2H_2O$ in großen blauvioletten Kristallblättern, das gleichfalls durch Wasser hydrolysiert wird. Ein analoges, wenig lösliches Natrium-Molybdänfluorid wurde nicht rein erhalten.

Molybdäntrichlorid. Das wasserfreie $MoCl_3$ bildet sich bei Einwirkung des Dampfes von $MoCl_5$ auf erhitztes Molybdänmetall (Berzelius), oder wenn man ein Gemisch von $MoCl_5$-Dampf und CO_2 durch ein stark erhitztes Rohr treibt (Blomstrand[49, 59, 69])). Zu seiner Darstellung wird $MoCl_5$ im trockenen Wasserstoffstrom bei 250° so lange in einem Rohr hin- und hersublimiert, bis es völlig in metallisch glänzende, braunrote Krusten übergegangen ist (Blomstrand, Liechti und Kempe[98]), Rosenheim und Braun[307])). Diese trägt man zur Entfernung noch vorhandener höherer Chloride in Eiswasser ein und wäscht das Ungelöste mit Salzsäure sorgfältig aus.

$MoCl_3$ wird als dunkelroter oder rotbrauner, kristallinischer Stoff beschrieben, der dem roten Phosphor ähnlich ist. Es hält sich an der Luft einige Tage, beginnt dann aber HCl abzuspalten. Beim Erhitzen an der Luft treten z. T. Oxydations-, z. T. Zersetzungsprodukte (z. B. unreines Mo_3Cl_6) auf; beim Erhitzen in CO_2 tritt Spaltung in $MoCl_4$ und Mo_3Cl_6 ein (Blomstrand). In Wasser ist $MoCl_3$ völlig unlöslich, wodurch es an violettes $CrCl_3$ erinnert, doch läßt es sich auch durch Reduktionsmittel nicht in Lösung bringen; ebensowenig wird es von organischen Flüssigkeiten aufgenommen[307]). Bei längerem Kochen mit Wasser tritt allmählich Zersetzung ein; auch Alkalien zersetzen es unter Abscheidung von $Mo(OH)_3$. Salzsäure löst $MoCl_3$ nicht auf; HNO_3 löst es beim Kochen leicht, konzentrierte H_2SO_4 löst mit blauer Farbe, die beim Erhitzen grün wird[98]).

Mannigfaltig sind nach Rosenheim und Braun[307]) die Reaktionsprodukte des Molybdäntrichlorids mit Ammoniak. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur wird $MoCl_3$ von gasförmigem Ammoniak unter Bildung von Chlorammonium schwarz gefärbt; bei Steigerung der Temperatur tritt erneute Sublimation von NH_4Cl ein bei 175°, 340°, 600° und 760°; es findet also offenbar eine mit zunehmender Temperatur weiter fortschreitende Entfernung des Chlors statt. Das bei 175° entstehende rotbraune Produkt hat keine konstante Zusammensetzung; bei 340° dagegen bildet sich eine schwarze, wasserunlösliche Verbindung $Mo_2(NH_2)_3Cl_3$, aus der bei 600° im Ammoniakstrom ein metallisch grauer, nicht einheitlicher Stoff entsteht, der endlich bei 760° in ein Nitrid Mo_3N_2 (s. S. 668) übergeht. Flüssiges Ammoniak wirkt nur langsam auf $MoCl_3$ ein; nachdem das gebildete Ammoniumchlorid (mit NH_3) ausgewaschen ist, verbleibt eine braune Verbindung der Zusammensetzung $Mo_2(NH_2)_3Cl_3 \cdot 10NH_3$, also ein Ammoniakadditionsprodukt des bereits erwähnten schwarzen Stoffes, der dann auch zurückbleibt, wenn man das lose gebundene Ammoniak durch Erwärmen austreibt. Starke Ammoniaklösung färbt $MoCl_3$ unter Erwärmung intensiv schwarz; das Produkt oxydiert sich aber an der Luft (unter Braunfärbung), ist dann chlorfrei und hat die Zusammensetzung $MoNH_4O_4$, was vielleicht als $MoO_2\begin{<}^{OH}_{NH_2}\cdot H_2O$ zu deuten ist*)[307]).

Wie bereits erwähnt, gelingt es nicht, Molybdäntrichlorid unzersetzt in Lösung zu bringen; dagegen entsteht nach Chilesotti[281]) eine Lösung dieses Stoffes durch kathodische Reduktion einer salzsauren Molybdäntrioxydlösung (20 g MoO_3 in 150 ccm konzentrierter HCl von der Dichte 1,19 auf 200 ccm verdünnt) mit Diaphragma bei einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp./qdm an einer Quecksilberkathode; die Flüssigkeit färbt sich nach mehrstündigem Stromdurchgang purpurrot. Eine gleiche Lösung ist nach Henderson[282]) auch durch Reduktion mit Kaliumamalgam zu erhalten. Sie liefert beim Verdunsten nur einen amorphen, braunen, in Wasser und Alkohol löslichen Rückstand; dagegen erhält man daraus durch Zusatz von Alkalichloriden kristallisierte Doppelchloride und durch Alkalifluorid Doppelfluoride von Mo^{III} (s. S. 515), wodurch sie als Lösung von $Mo^{\cdots}$ gekennzeichnet ist.

Die Doppelchloride von $MoCl_3$ werden nach Chilesotti[281]) dargestellt, indem man die erwähnte, elektrolytisch reduzierte, rote Lösung mit dem entsprechenden Alkalichlorid versetzt und dann HCl einleitet. Es sind rote oder

*) Behandlung von $MoCl_3$ mit Pyridin führte zu $MoCl_3 \cdot C_5H_5N$[307]).

schwarze, kristallisierte Salze von verschiedenen Formeltypen und verschiedenen Löslichkeitsgraden. Ihre Lösungen, die durch $FeCl_3$ blau, durch $K_3Fe(CN)_6$ intensiv braun gefärbt werden und mit $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ Niederschläge liefern, werden in der Wärme zersetzt.

K_3MoCl_6 bildet rote, sehr leicht lösliche Kriställchen, deren Mutterlauge mit HCl ein schwarzes Doppelsalz von anderer Zusammensetzung liefert[281]). Vielleicht ist dies mit dem von Henderson[282]) hergestellten Hydrat $K_3MoCl_6 \cdot 2H_2O$ identisch, das ganz analog erhalten wird, aber in roten Prismen kristallisiert.

$Rb_2MoCl_5 \cdot H_2O$ bildet rote, mäßig lösliche Kristalle.

$Cs_2MoCl_5 \cdot H_2O$ ist dem Rubidiumsalz ähnlich; daneben existiert noch ein schwarzes Cäsiumdoppelchlorid.

$(NH_4)_2MoCl_5 \cdot H_2O$ ist ein ziegelrotes, sehr leicht lösliches Pulver[281]).

Ein analoges Natriumsalz konnte nicht rein erhalten werden[282]).

Braun[299]) hat auch entsprechende Doppelsalze mit Anilin, Chinolin und Pyridin dargestellt, aber nicht analysiert.

Molybdäntribromid $MoBr_3$ wird hergestellt durch Überleiten von Bromdampf über Molybdänmetall oder über ein Gemisch von MoO_2 und Kohle bei mäßiger Hitze (Blomstrand[59, 69])); dabei ist es nach Rosenheim und Braun[307]) zweckmäßig, einen mit Bromdämpfen gesättigten trockenen Kohlendioxydstrom zu benutzen. Meist entsteht als Nebenprodukt etwas Oxybromid und Tetrabromid, die durch Sublimation entfernt werden können; wird die Temperatur zu hoch, so tritt leicht Bildung von Mo_3Br_6 neben $MoBr_4$ ein.

Molybdäntribromid bildet schwarzgrüne, fest verfilzte, feine Nadeln, die erst bei einer Temperatur sublimieren, wo bereits Bildung von Mo_3Br_6 beginnt. Das Salz ist in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich; verdünnte Alkalien wirken langsam ein, beim Kochen damit entsteht $Mo(OH)_3$ (Blomstrand). Bei Einwirkung von Ammoniakgas konnte nicht — wie beim Chlorid — irgendeine Stickstoffverbindung erhalten werden; vielmehr bildete sich selbst bei niederer Temperatur Molybdänmetall[307]).

Eine Lösung des Tribromids erhielten Rosenheim und Braun[307]) durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von 37 g Molybdänsäuredihydrat in 240 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure mit 0,6 bis 0,8 Amp. Die reduzierte Flüssigkeit ist braunrot und liefert beim Konzentrieren unter Zusatz von Ammoniumbromid schwarzrote, rhombische Kristalle eines Doppelsalzes $(NH_4)_2MoBr_5 \cdot H_2O$, die sich in Wasser blutrot lösen.

Komplexe Rhodanide von Mo^{III}.

Verbindungen des Rhodans mit Mo^{III}, in denen dieses Kation ist, sind nicht bekannt; dagegen treten die beiden Stoffe zu komplexen Anionen zusammen, von denen möglicherweise verschiedene Typen existieren.

Nachdem Chilesotti[310]) durch Einwirkung von Kaliumrhodanid auf $K_3Mo^{III}Cl_6$ ein gelbes Salz — $K_3Mo(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ nach seiner Analyse — hergestellt hatte, erhielten Sand und Burger[311]) aus elektrolytisch reduzierten Molybdat-Rhodanidlösungen — neben anderen Stoffen — gleichfalls gelbe Verbindungen, die dann eingehend nach verschiedenen Richtungen untersucht wurden[327, 343, 359]). Zahlreiche Salze wurden dargestellt, die die Verfasser aber alle als Abkömmlinge von Mo^{IV} betrachteten, weil sie sie nicht unmittelbar aus einer Lösung von Mo^{III} durch Rhodansalze erhalten konnten. Erst

später gaben Sand und Maas[360]) ihre wenig einheitlichen, mehrfach wechselnden und theoretisch unhaltbaren Formeln auf und erklärten die untersuchten gelben Verbindungen als Abkömmlinge von Mo^{III}, und zwar als Salze einer Säure $[Mo^{III}(CNS)_6 \cdot H_2O]H_3$.

Inzwischen hatten Rosenheim und Garfunkel[361]) die Angaben von Sand, Burger und Maas einer Nachprüfung unterzogen, wobei sie zu der gut begründeten Überzeugung kamen, daß diese komplexen gelben Molybdänrhodanide ganz allgemein die Zusammensetzung $[Mo(CNS)_6]R_3$ hätten und den bereits lange bekannten Rhodaniden von Fe^{III}, Cr^{III}, Al^{III} und V^{III} in vielen Beziehungen analog wären. Über mehrere untergeordnete Einzelheiten sind allerdings auch jetzt noch unaufgeklärte Meinungsverschiedenheiten vorhanden.

Für die Darstellung der löslichen Verbindungen $[Mo^{III}(CNS)_6]R_3$ kann man Salze von Mo^{III} nach Chilesotti[310]) mit CNSR umsetzen; da jene aber nur schwer zugänglich sind, so reduziert man viel zweckmäßiger nach Sand und Burger ein Gemisch von Molybdat mit viel überschüssigem Rhodanid unter Zusatz von starker Salzsäure elektrolytisch an einer großen glatten Platinkathode von etwa 500 qcm, bis die zuerst sich tiefrot färbende Lösung hellgelb geworden ist, woran sich der Übergang in komplex gebundenes Mo^{III} zeigt. Die Stromstärke soll 2 Ampère auf die angegebene Fläche nicht übersteigen. Man kann auch zuerst die salzsauren Molybdatlösungen elektrolytisch reduzieren und dann Rhodanide zusetzen; dabei geht die Bildung der Komplexe aber nur langsam vor sich[360]). Aus den gelben Lösungen, die sich an der Luft durch Oxydation leicht rot färben, scheiden sich die gelben Komplexsalze bei längerem Stehen in der Kälte gut kristallisiert aus; sie lassen sich aus Wasser umkristallisieren.

Durch Zusatz von Schwermetallsalzen zu den gelben Alkalisalzlösungen erhält man wenig lösliche Metall-Molybdänrhodanide, so z. B. geben $Ag^{\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ gelbe, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ grüne Niederschläge. Leicht zu erhalten sind auch Metallamminsalze dieses Anions, indem man zu einer Alkalisalzlösung ammoniakalische Lösungen der betreffenden Metallsalze zusetzt; so wurden z. B. hergestellt die Molybdänrhodanide ammoniakhaltiger Komplexe von Zink, Nickel und Cadmium.

Die Salze von $[Mo(CNS)_6]'''$ mit farblosen Basen sind gelb. Alkali- und Pyridinsalze sind leicht löslich und kristallisieren gut; die Schwermetallsalze sind wenig löslich, die Metallamminsalze dagegen kristallisieren gut aus Ammoniak. Einige kristallographische Messungen zeigten, daß Kalium- und Ammoniumsalz, die nach Rosenheim und Garfunkel[361, 380]) gleichen Wassergehalt haben, nach Maas und Sand aber ungleichen, nicht isomorph sind. Wohl aber zeigen die Salze von Mo^{III} völlige Isomorphie mit den analogen Komplexsalzen von Cr^{III}, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht[368]):

$[Cr^{III}(CNS)_6]K_3 \cdot 4H_2O$ $[Mo^{III}(CNS)_6]K_3 \cdot 4H_2O$	pseudohexagonal*)
$[Cr^{III}(CNS)_6](NH_4)_3 \cdot 4H_2O$ $[Mo^{III}(CNS)_6](NH_4)_3 \cdot 4H_2O$	rhombisch*),
$[Cr^{III}(CNS)_6]Na_3 \cdot 12H_2O$ $[Mo^{III}(CNS)_6]Na_3 \cdot 12H_2O$	triklin*).

*) Die gemessenen Winkel sind durchweg fast gleich.

In trockenem Zustand sind sie ziemlich beständig; ihre Lösungen oxydieren sich leicht.

Nach Sand und Maas[343]) läßt sich ein Teil des Kristallwassers durch Alkohole ersetzen; diese Autoren geben auch an, daß in die Molekel des Kalium- und Ammoniumsalzes Essigsäure eintritt unter Bildung gut kristallisierter Verbindungen.

Für die Auffassung der Konstitution des all diesen Verbindungen zugrunde liegenden Komplexes ist vor allen Dingen die Wertigkeitsstufe des Molybdäns maßgebend. Ihre titrimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat ist wegen der Gegenwart von Rhodan nicht möglich; dagegen gelang es Rosenheim und Garfunkel[361, 380]), zu zeigen, daß diese Salze bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung auf 1 Molekel 3 Atome metallisches Silber ausscheiden, woraus sich die Wertigkeit des Mo zu 3 ergibt. Hiernach folgt dann die angegebene Konstitution eindeutig aus den Analysenergebnissen, und die von Maas und Sand[362]) mehrfach angenommene Bindung von (OH) oder (H_2O) im Komplex wird durch die Existenz des völlig wasserfreien Thallosalzes hinreichend widerlegt.

Molybdän-Kaliumrhodanid $[Mo(CNS)_6]K_3 \cdot 4H_2O$. Zur Darstellung werden 30 g Ammoniummolybdat durch die berechnete Menge Kaliumhydroxyd in Kaliummolybdat übergeführt, gelöst und mit 120 g KCNS in 150 ccm Wasser sowie 150 ccm rauchender Salzsäure versetzt und an einer Platinkathode von 500 qcm unter Rührung mit 2 Ampère elektrolysiert, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich das Salz aus; es wird aus Wasser umkristallisiert[359, 361, 380]).

Die bernsteingelben Kristalle sind pseudohexagonal[368, 369]); über ihre Isomorphieverhältnisse sind bereits oben Angaben gemacht. Sie lösen sich leicht in Wasser. Nach Rosenheim und Garfunkel geben sie über Schwefelsäure — unter Schwarzfärbung — ihr ganzes Wasser ab, nehmen es aber leicht wieder auf, indem sie wieder gelb werden. Nach Maas und Sand[369]) hat dies Salz die Formel $[Mo(CNS)_6]K_3 \cdot H_2O \cdot 4H_2O$ und verliert über Schwefelsäure nur 4 Mole Wasser von den 5 vorhandenen.

Für das elektrische Molarleitvermögen μ bei 25° fanden Maas und Sand[359]) folgende Zahlen (1 Mol wurde zu 651 g angenommen):

v:	59,56	75,13	86,50	105,2 l/Mol
$\mu_{25°}$:	332	339	348	355 rez. Ohm.

Aus einer mit Essigsäure versetzten konzentrierten Lösung scheiden sich in der Kälte gelbe Kristalle von $[Mo(CNS)_6]K_3 \cdot H_2O \cdot CH_3COOH$ aus, die nach Rosicki rhombisch-pyramidal (a : b : c = 0,7124 : 1 : 0,6318) sind. Für das molare Leitvermögen der Lösung dieses Salzes (638,9 g in v l) ergab sich[359, 369]):

v =	22,30	26,23	27,55	30,17	35,41	44,60	148,6	223,0	297,4
$\mu_{25°}$ =	287,3	293,6	297,5	302,3	309,7	318,3	364,7	382,3	398,6

Molybdän-Natriumrhodanid $[Mo(CNS)_6]Na_3 \cdot 12H_2O$, dargestellt aus Natriummolybdat und Natriumrhodanid wie das Kaliumsalz, bildet gelbe, goldglänzende Kristalle des triklinen Systems. Über die Isomorphie siehe oben[367, 380]).

Molybdän-Ammoniumrhodanid $[Mo(CNS)_6](NH_4)_3 \cdot 4H_2O$, dargestellt wie das Kaliumsalz aus 30 g Ammoniummolybdat, 100 g Ammoniumrhodanid

in 150 ccm Wasser und 150 ccm rauchender Salzsäure[343, 361, 380]), scheidet sich aus der reduzierten Lösung in der Kälte in gelben, rhombischen[368, 369]) Kristallen ab. Über seinen Isomorphismus siehe oben. Es ist leicht löslich in Wasser und daraus umkristallisierbar. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird nach Rosenheim und Garfunkel[361, 380]) — unter Schwarzfärbung — alles Wasser abgegeben, nach Maas und Sand[362, 369]) aber nur 3 Mole. Das Kristallwasser soll sich auch zum Teil durch Äthyl- oder Propylalkohol ersetzen lassen[343]).

Durch Behandlung dieses Ammoniumsalzes (oder auch des unten beschriebenen Zinkamminsalzes) mit Essigsäure erhält man die sehr gut kristallisierende Verbindung $[Mo(CNS)_6](NH_4)_3 \cdot H_2O \cdot CH_3COOH$, die rhombisch-pyramidal kristallisiert[359, 369]) und mit der analogen Kaliumverbindung isomorph ist. Das molare Leitvermögen einer Lösung von 1 Mol in 34,47 l bei 25^0 ist 299,9[359]).

Durch Behandeln des Ammoniumsalzes mit Äthylendiamin erhielten Sand und Maas[343, 359]) entsprechende Äthylendiaminsalze, deren genaue Formel aber noch nicht feststeht.

Pyridiniumsalze. Wird die zur Herstellung des Ammoniumsalzes dienende reduzierte Lösung mit Äther ausgeschüttelt und diese Ätherlösung mit überschüssigem Pyridin behandelt, so scheidet sich ein gelbbraunes Öl ab, das Rhodanverbindungen von Mo^{III} und Mo^{V} enthält. Die erste geht beim Kochen mit Alkohol in Lösung; aus dieser scheidet sich durch Äther wieder ein Öl ab, dessen Auflösung in Methylalkohol und Pyridin gelbe prismatische Kristalle von $[Mo(CNS)_6](HPy)_3 \cdot 3Py$ liefert, die bei 115^0 schmelzen; sie verlieren die 3 Mole Kristallpyridin bei 100^0 in Kohlendioxyd unter Rotfärbung (Sand und Burger[311, 327]), Rosenheim und Garfunkel[361, 380])). Das entsprechende wasserhaltige Salz $[Mo(CNS)_6](HPy)_3 \cdot 3H_2O$ scheint zu entstehen, wenn man die beschriebene Verbindung mit Alkali löst und durch Salzsäure wieder fällt[361, 380]).

Molybdän-Thallorhodanid $[Mo(CNS)_6]Tl_3$ erhielten Rosenheim und Garfunkel[361, 380]) durch Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes mit einer äquivalenten Menge gelösten Thallonitrats als schweren, amorphen, gelben Niederschlag, der sich beim Trocknen braun färbt. Die Existenz dieses wasserfreien Salzes beweist, daß der Molybdänrhodankomplex weder OH noch H_2O enthält, wie Maas und Sand längere Zeit angenommen hatten[362]).

Ein Zinkamminsalz $[Mo(CNS)_6]_2[Zn(NH_3)_4]_3$ wird erhalten[327, 359]), wenn man eine ammoniakalische Molydän-Alkalirhodanidlösnng mit einer ammoniakalischen Zinkchloridlösung versetzt, wobei ein gelber, wenig löslicher Niederschlag ausfällt, der sich in konzentriertem Ammoniak wieder löst. Diese Lösung liefert lange glänzende Nadeln, die nach Rosenheim und Garfunkel[361, 380]) die oben angegebene Zusammensetzung haben, wenn sie in einer Ammoniakatmosphäre über Ätzkalk getrocknet werden[367]). Nach Maas und Sand[359, 362]), die das Salz lufttrocken analysierten, soll seine Zusammensetzung $[Mo(CNS)_6]_2Zn_3(NH_3)_{11} \cdot 2H_2O$ sein, was aber wahrscheinlich durch einen Ammoniakverlust zu erklären ist.

Nickelamminsalz und Cadmiumamminsalze sind in ähnlicher Weise wie das Zinkamminsalz von Maas und Sand[359]) erhalten worden; ihre Formeln scheinen aber noch nicht ganz sicher gestellt, desgleichen ist die Zusammensetzung einiger Cadmiumdoppelsalze noch zweifelhaft.

Dimolybdäntrioxyd sollte nach der Annahme von Svanberg und Struve[22]) durch Reduktion von MoO_3 mit Wasserstoff unter bestimmten Bedingungen entstehen. Später zeigten dann Muthmann[138]) und besonders Guichard[260]), daß auf trockenem Wege weder durch Reduktion höherer Oxyde noch durch Oxydation von Molybdän (z. B. mit Wasserdampf) Mo_2O_3 zu erhalten ist. Guichard gibt weiter noch an, daß die durch Entwässerung von $Mo(OH)_3$ entstehenden schwarzen Produkte nicht die Zusammensetzung Mo_2O_3 besitzen, was darauf schließen läßt, daß bei der erforderlichen Entwässerungstemperatur das noch vorhandene Wasser bereits oxydierend wirkt.

Durch Einwirkung von Salzsäure und Zink oder Kupfer auf Molybdäntrioxyd tritt unter Schwarzfärbung Reduktion ein, wobei nach Berzelius[20]) und Rammelsberg[82]) Mo_2O_3 gebildet wird; doch ist auch diese Angabe keineswegs sicher. Das gleiche gilt für die als Mo_2O_3 bezeichneten Produkte der Reduktion von Blei- und Ammoniummolybdat mit Kupfer und Salzsäure[21, 25, 82]).

Molybdäntrihydroxyd $Mo(OH)_3$*) entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf feste Molybdäntrihalogenide oder auf ihre Lösungen, ferner in analoger Weise aus Mo_3Cl_6 oder Mo_3Br_6 (unter Wasserstoffentwicklung; Muthmann und Nagel[231])), sowie durch Elektrolyse neutraler oder schwachsaurer Ammoniummolybdatlösung an der Kathode (Smith und Hoskinson[131]), Wolf[460])). Es bildet sich nach Paal und Büttner[424]) auch, wenn Ammoniumparamolybdatlösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium bei 50° bis 60° mit Wasserstoffgas unter etwas erhöhtem Druck mehrere Tage geschüttelt wird; die hierbei von der Lösung aufgenommene (und zur Reduktion verwendete) Wasserstoffmenge entspricht dem Übergang von Mo^{VI} in Mo^{III}. (Siehe auch S. 525.) Die zur Ausfällung mit Alkalien geeigneten Lösungen von $Mo^{\cdots}$ stellten Berzelius[20]) und Blomstrand[49]) dar, indem sie Lösungen von MoO_2, MoO_3 oder Molybdaten in Salzsäure mit Zink oder Kaliumamalgam durchgreifend reduzierten; heute dürfte es zweckmäßiger sein, dazu die nach Chilesotti[281]) elektrolytisch reduzierten roten Flüssigkeiten zu verwenden, da sie frei sind von Fremdstoffen, die sonst leicht adsorbiert werden.

Das Molybdäntrihydroxyd ist schwarz und amorph; es soll nach oberflächlichem Trocknen bei schwacher Rotglut im Vakuum eine Glimmerscheinung zeigen, die vielleicht damit zusammenhängt, daß das noch vorhandene Wasser oxydierend wirkt, da ja nach Guichard ein völlig entwässertes Mo_2O_3 nicht zu erhalten ist. Das elektrische Leitvermögen des fest zusammengepreßten Hydroxyds ist sehr gering[460]). Das feuchte Hydroxyd oxydiert sich an der Luft und gibt beim Erhitzen MoO_3. Es wird weder durch Alkalihydroxyde noch -carbonate in Lösung gebracht, dagegen wird es von überschüssigem Ammoniumcarbonat nach Berzelius[20]) aufgenommen, beim Kochen der Lösung aber wieder abgeschieden. Säuren lösen auch das feuchte Oxyd nur schwierig unter Bildung fast schwarzer bis purpurfarbener Lösungen.

Dimolybdäntrisulfid Mo_2S_3 erhielt Guichard[253, 260]) beim Erhitzen von Molybdändisulfid im elektrischen Lichtbogenofen mit 900 Amp. und 50 V. während 2 bis 4 Minuten; bei längerem Erhitzen entsteht Metall. In ähn-

*) Von Berzelius als MoO betrachtet; erst Blomstrand[49]) hat die richtige Zusammensetzung erkannt.

licher Weise — jedoch unter Zusatz von CaO und CaF_2 — konnten auch Muthmann und Mai[340]) diese Verbindung erhalten. Aus dem Reaktionsprodukt wird Mo_2S_3 durch schwaches Königswasser isoliert. Es gelang Guichard nicht, die Reduktion mit Wasserstoff auszuführen, wahrscheinlich weil er nicht genügend hohe Temperaturen erzielen konnte.

Mo_2S_3 bildet lange stahlgraue Nadeln von der Dichte $d_{15^0}=5{,}9$, die etwas härter sind als Molybdänit. Es nimmt bei Rotglut in Schwefeldampf wieder Schwefel auf unter Bildung von MoS_2.

Phosphid Mo_2P_2 siehe S. 670.

Einfache **Salze** von Mo^{III} mit Sauerstoffsäuren sind in kristallisierter Form aus Lösungen bisher noch nicht dargestellt und untersucht worden. Die Auflösung von $Mo(OH)_3$ in HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 oder Weinsäure gibt nach Berzelius beim Verdunsten amorphe Rückstände*); andererseits werden die Mo^{III}-Lösungen von Acetaten, Phosphaten und Boraten dunkelgrau gefällt, doch liegen von den Fällungen keinerlei Analysen vor. Nur die rote Lösung von $Mo(OH)_3$ in Oxalsäure, die durch NH_3 blaß ziegelrot gefällt wird, soll beim Verdunsten nach Berzelius schwarzblaue — gleichfalls bisher nicht untersuchte — Kristalle geben. Es erscheint hiernach nicht ausgeschlossen, daß Mo^{III}, wie viele andere dreiwertige Elemente, mit Oxalsäure, Weinsäure usw. Komplexverbindungen bildet. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß Rosenheim und Triantaphyllides[426]) durch Auflösen von $K_3Mo^{III}Cl_6$ in warmer Natriumpyrophosphatlösung ein Molybdän-Natriumpyrophosphat $Na[MoP_2O_7]\cdot 12H_2O$ in luftbeständigen, mikroskopischen, gelben Kristallen erhielten, das anderen komplexen Pyrophosphaten des $Cr^{\cdots}$ und $Mn^{\cdots}$ analog ist.

Unter Ausschluß von Wasser hat Colani[409, 453]) ein Molybdänmetaphosphat $Mo^{III}(PO_3)_3$ dargestellt. Dies Salz entsteht, wenn eine Auflösung von MoO_3 in 6 Teilen Metaphosphorsäure bei Rotglut durch Wasserstoff oder durch Molybdändisulfid im Kohlendioxydstrom reduziert wird, sowie durch Erhitzen von MoS_2 oder MoO_2 mit H_3PO_4 im CO_2-Strom auf Rotglut. Es ist ein schwefelgelbes, kleinkristallinisches Pulver vom spezifischen Gewicht 3,28 bei 0^0, das an der Luft beständig ist und sich beim Erhitzen nur oberflächlich oxydiert. Bei Einwirkung von Wasser in geschlossenem Rohr bei 250^0 bis 300^0 wird Phosphorsäure aus dem Salz abgespalten; dagegen ist es bei 100^0 gegen die gewöhnlichen Säuren beständig. Mit siedender konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es Schwefeldioxyd, wobei die Flüssigkeit erst grün, dann blau wird. In heißem Königswasser löst sich das Phosphat langsam; von Alkalilösungen wird es bei 100^0 unter Bildung einer schwarzen Masse zersetzt.

Verbindungen des vierwertigen Molybdäns.

Von den einfachen (nicht komplexen) Verbindungen des vierwertigen Molybdäns sind bisher ausreichend untersucht nur wenige auf trockenem Wege darstellbare Stoffe: Chlorid, Bromid, Oxyd, Sulfid; unsicher lauten die Angaben über Fluorid, Jodid und Hydroxyd. Aus Lösungen konnten die

*) Der blaßrote Rückstand der Weinsäurelösung löst sich in Alkalien (!) mit dunkelroter Farbe.

dem MoO_2 entsprechenden Salze noch nicht dargestellt werden; man kennt nicht einmal derartige Lösungen selbst in reiner Form. Bei der elektrolytischen Reduktion saurer Molybdatlösungen (s. S. 585) erhält man zwischen den Reduktionsstufen der grünen Lösungen des Mo^V und der orangeroten oder olivgrünen Lösungen des Mo^{III} braune oder braunrote Flüssigkeiten, deren Oxydationsgrad Mo^{IV} entspricht; man weiß aber nicht, ob sie wirklich Salze dieser Wertigkeitsstufe enthalten oder Gemische von Mo^V und Mo^{III}. Nach Potentialmessungen an derartig reduzierten Flüssigkeiten wird entweder aus den Salzen des Mo^V sogleich Mo^{III} gebildet oder Mo^{IV} und Mo^{III} entstehen nebeneinander, jenes vielleicht nur in untergeordneter Menge und in sehr sauren Lösungen. Mit den oben erwähnten rein chemischen Erfahrungen stimmt dies überein. Es scheint, als ob die Salze von Mo^{IV} in ungewöhnlich hohem Maße zur Hydrolyse geneigt sind, so daß selbst stark komplex bildende Anionen diese nicht überwinden können; in der Tat ist es bisher nur bei dem stärksten Komplexbildner — dem Cyan — gelungen, gut kristallisierende beständige Verbindungen des Mo^{IV} zu erhalten; diese formenreichen, farbenprächtigen komplexen Molybdäncyanide bedürfen allerdings in mancher Beziehung noch der näheren Untersuchung.

Molybdäntetrafluorid ist mit Sicherheit noch nicht bekannt geworden. Nach Berzelius gibt $Mo(OH)_4$ (s. S. 524) mit Flußsäure eine rote, bei starkem Säureüberschuß fast farblose Lösung, die bei vorsichtigem Eindampfen einen schwarzen, kristallinischen Rückstand bildet, welcher sich wieder mit roter Farbe in Wasser löst, bei stärkerem Erhitzen aber Säure verliert und dann bei Behandlung mit Wasser $Mo(OH)_4$ hinterläßt. Möglicherweise ist dies Produkt MoF_4 oder dessen Hydrat. Auch Doppelsalze dieser Verbindung sind bisher nicht dargestellt worden.

Molybdäntetrachlorid $MoCl_4$ bildet sich nach Liechti und Kempe[99]) beim Erhitzen von $MoCl_3$ im Kohlendioxydstrom nach der Reaktion

$$6\,MoCl_3 \rightarrow Mo_3Cl_6 + 3\,MoCl_4,$$

wobei das erste zurückbleibt, das letzte sich als intensiv gelber Dampf verflüchtigt. Dieser kondensiert sich schwer zu einem braunen, undeutlich kristallinischen Pulver, das selbst in trockenem CO_2 nicht haltbar und gegen Luft äußerst empfindlich ist. Beim Erhitzen in geschlossenem Rohr tritt teilweiser Zerfall ein, wobei zuerst $MoCl_5$ und $MoCl_3$, bei stärkerem Erhitzen auch Mo_3Cl_6 auftreten; man darf wohl annehmen, daß sich zwischen den verschiedenen Chloriden Gleichgewichte einstellen, die sich mit zunehmender Temperatur zugunsten der chlorärmeren und weniger flüchtigen Produkte verschieben.

Viel einfacher kann man nach Michael und Murphy[379]) zu dem Tetrachlorid gelangen, wenn man MoO_2 mit einer trockenen Lösung von Chlor in CCl_4 auf 250° erhitzt.

Beim Erhitzen von $MoCl_4$ an der Luft entstehen — durch Feuchtigkeit und Sauerstoff — $MoO_3 \cdot 2HCl$ und MoO_2Cl_2, und es entweichen Cl und HCl. Wasser reagiert mit $MoCl_4$ heftig, löst es aber nicht vollkommen auf; ähnlich verhalten sich Alkohol und Äther. Auch mit konzentrierter Salzsäure reagiert es unter Zischen, löst sich aber selbst beim Kochen nur wenig.

Hydrate von $MoCl_4$ sind bisher nicht bekannt; die Lösung von $Mo(OH)_4$ in Salzsäure hinterläßt nach Berzelius beim Verdunsten eine dunkle, amorphe, in Wasser lösliche Masse.

Ein von Blomstrand[49]) als Ammoniumdoppelsalz von $MoCl_4$ beschriebenes Produkt*) ist nach Herstellung, (unvollständiger) Analyse und Eigenschaften identisch mit dem grünen $2NH_4Cl \cdot MoOCl_3$.

Durchaus zweifelhaft ist auch noch die Natur der Einwirkungsprodukte von PCl_5 auf $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2, die als $MoCl_4 \cdot 2PCl_5$ und $MoCl_4 \cdot PCl_5$ beschrieben wurden[100]).

Ein Molybdänoxychlorid — $Mo_3O_3Cl_7$ — in dem vielleicht ein Teil des Molybdäns in vierwertiger Form vorhanden ist, wird unter Mo^{VI} (S. 558) beschrieben werden.

Molybdäntetrabromid entsteht nach Blomstrand[69]) in untergeordneter Menge bei der Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes Molybdän Es sublimiert zuerst etwas MoO_2Br_2, dann entsteht nahe der erhitzten Stelle grünliches $MoBr_3$, während das Metall selbst zum Teil in gelbliches Mo_3Br_6 übergeht; am weitesten von dem ursprünglichen Metall entfernt setzen sich einzelne schwarze Nadeln des Tetrabromids ab, das jedoch nicht durch Bromierung von $MoBr_3$ oder Mo_3Br_6 zu erhalten ist. Offenbar sind die Temperaturen der Bildung und des Zerfalls dieses Stoffes so nahe benachbart, daß es schwierig ist, innerhalb ihrer Grenzen zu bleiben.

Molybdäntetrabromid, von dem Analysen bisher nicht vorliegen, bildet glänzende, rein schwarze, scharfe Nadeln, die schmelzbar sind und sich mit braunrotem Dampf verflüchtigen; es zerfließt an der Luft zu einer schwarzen Flüssigkeit und gibt mit Wasser eine gelbbraune Lösung, die aber wohl kaum noch Mo^{IV} enthält, da Alkalien daraus rostgelbes Hydroxyd $Mo(OH)_5$ fällen. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt $MoBr_4$ in $MoBr_3$ und Brom.

Molybdäntetrajodid MoJ_4 scheint Guichard[260]) — wenn auch nicht in reinem Zustande — bei der Einwirkung von flüssigem Jodwasserstoff unter Druck auf Molybdänpentachlorid erhalten zu haben; hierbei bildet sich ein schwarzer, kristallinischer, in Wasser wenig löslicher Stoff, der sich an der Luft langsam verändert und bereits bei 100° unter Bildung von MoJ_2 Jod abgibt; er ist nie frei von Cl und O erhalten worden, so daß die Analysenzahlen von der Theorie ziemlich abweichen.

Doppelsalze von MoJ_4 wurden von Rosenheim und Koss[325]) erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Oxyrhodanverbindungen des fünfwertigen Molybdäns. Kocht man die Verbindung $Mo^V(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ (siehe S. 544) solange mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, bis diese allein noch entweicht, und dampft ein, so scheiden sich aus der schwarzbraunen Lösung schwarze Nadeln von $Mo^{IV}{}_2(C_5H_5N)_5H_5J_{13}$ aus, die sich weder in Wasser noch in organischen Lösungsmitteln lösen, wohl aber in konzentrierter Jodwasserstoffsäure. Die analoge Chinolinverbindung ist etwas anders zusammengesetzt. Außer der analytischen Zusammensetzung ist keine Stütze für die Vierwertigkeit des Molybdäns in diesen Doppelsalzen vorhanden; die Natur dieser Stoffe ist noch fraglich.

Molybdäntetrahydroxyd. In der älteren Literatur sind vielfach die bei Einwirkung von Alkalien auf mehr oder weniger stark reduzierte saure Molybdänsäurelösungen entstehenden Produkte als Molybdäntetrahydroxyd oder als Hydrate von Molybdändioxyd beschrieben. Aus der Art der Herstellung sowie nach ihren Eigenschaften muß man aber schließen, daß alle diese Stoffe nichts als mehr oder weniger reines Molybdänpentahydroxyd

*) Siehe auch bei $MoCl_5$, S. 536.

waren, und in der Tat ist auch Klason[262]), der dieses sorgfältig untersucht hat, der Meinung, daß ein Hydroxyd des vierwertigen Molybdäns niemals dargestellt worden ist; dieser Auffassung hat sich auch Guichard[326]) durchaus angeschlossen, der überdies noch annimmt, daß von Molybdändioxyd keine Salze (gemeint sind wohl Salze der Sauerstoffsäuren) existieren. Vorläufig sind demnach alle älteren Angaben über sogen. Molybdäntetrahydroxyd zu streichen.

Dagegen scheint neuerdings die Darstellung von Hydroxyden des vierwertigen Molybdäns gelungen zu sein. Nach Paal und Brünjes[410]) sowie Paal und Büttner[424]) nimmt nämlich eine Ammoniumparamolybdatlösung in Gegenwart von wenig kolloidalem Palladium bei Zimmertemperatur unter normalem Druck Wasserstoffgas auf, und zwar gerade soviel, wie der Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{IV} entspricht; hierbei scheidet sich ein grünlichschwarzer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung nach sehr vorsichtigem Trocknen ungefähr $MoO(OH)_2$, nach Trocknen in der Wärme (unter Luftausschluß) aber MoO_2 entspricht. Er geht nach längerem Liegen an der Luft (Oxydation) in Wasser mit blauer Farbe in Lösung. Wird die beschriebene Reduktion in Gegenwart von protalbinsaurem Natrium vorgenommen, so erhält man eine im durchfallenden Licht rötlichbraune, im reflektierten Licht undurchsichtig schwarze, kolloidale Lösung desselben Stoffes, die zu spröden Blättchen eintrocknet (vgl. S. 687). Bei erhöhter Temperatur schreitet die Reduktion weiter fort (s. bei $Mo(OH)_3$ S. 521).

Molybdändioxyd MoO_2 wurde von Bucholz[3]) zuerst dargestellt und ist dann später vielfach untersucht worden; dies Oxyd war wohl auch der Hauptbestandteil der sogenannten intermediären Oxyde, z. B. Mo_2O_3, Mo_5O_{12}, Mo_3O_8, welche sich nach vielen Angaben[22, 138]) bei der Reduktion von MoO_3 mit Wasserstoff unter bestimmten Verhältnissen bilden sollen, deren Existenz aber nach neueren Autoren (z. B. Guichard[260])) sehr unwahrscheinlich ist. Siehe hierzu auch S. 494.)

Molybdändioxyd entsteht bei mäßiger Oxydation von Molybdänmetall, z. B. nach Bucholz bei vorsichtigem Erhitzen von Molybdän an der Luft oder nach Guichard[260]) in Wasserdampf. Zu seiner Darstellung unterwirft man Molybdäntrioxyd oder Molybdate der Einwirkung von Reduktionsmitteln.

Wasserstoff führt Molybdäntrioxyd und Hg_2MoO_4 bereits bei mäßiger Temperatur in MoO_2 über (Svanberg und Struve[22]), Rose[23]), Rammelsberg[82]), Muthmann[138]); ebenso wirkt er auf saure Alkalimolybdate unter gleichzeitiger Bildung von neutralem Molybdat, das dem entstandenen Molybdändioxyd durch Wasser entzogen werden kann[22]). Nach Guichard[224]) erfolgt die Reduktion von MoO_3 zu MoO_2 langsam bereits bei 400°, mit erheblicher, praktisch brauchbarer Geschwindigkeit bei 470°; oberhalb dieser Temperatur entsteht bereits — ohne Bildung eines Zwischenproduktes — Metall; es erfordert deswegen das Verfahren einige Aufmerksamkeit*).

Sicherer als mit Wasserstoff gelangt man zu MoO_2, wenn man Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet, indem man entweder Ammoniummolybdat oder Gemische von Molybdaten mit Ammoniumchlorid stark erhitzt.

*) Größere Mengen von MoO_3 werden nach Friedheim und Hoffmann[280]) auch bei langer Versuchsdauer auf diesem Wege nie vollständig reduziert; das Reaktionsprodukt kann aber von MoO_3 leicht völlig durch Überleiten von HCl bei dunkler Rotglut befreit werden.

Wenn man Ammoniummolybdat[3]) oder ein Gemisch von Natriummolybdat und Ammoniumchlorid[20]) stark glüht und mit Wasser und schwacher Lauge auszieht, so ist das Produkt stets stickstoffhaltig[50, 51]); durch hinreichendes Auswaschen, abwechselnd mit 10proz. Natronlauge und starker Salzsäure kann es aber völlig rein erhalten werden, und zwar in kristallisierter Form[243]). Nach Muthmann[138]) erhitzt man zweckmäßig 8 g wasserfreies Ammoniummolybdat, 7 g MoO_3, 14 g K_2CO_3 und 7 g Borsäure im Platintiegel bis zum Schmelzen und hält die Masse mehrere Stunden im Fluß. Nach Guichard[243]) wird ein Teil Ammoniummolybdat mit zwei Teilen MoO_3 zusammengeschmolzen*).

Als weiteres Reduktionsmittel wurde von Ullik[85]) metallisches Zink vorgeschlagen, das man auf geschmolzenes Natriumtrimolybdat (ein Teil Salz, ein drittel Teil Zink) einwirken läßt. Die Masse muß mehrfach abwechselnd mit starkem Kaliumhydroxyd und Salzsäure ausgezogen werden. Muthmann[138]) hat gezeigt, daß das Zink auch durch Cadmium ersetzt werden kann.

Auch durch elektrolytische Reduktion kann nach Guichard[243]) MoO_2**) erhalten werden, und zwar sowohl aus geschmolzenem Molybdäntrioxyd wie aus Molybdaten bei Rotglut; am zweckmäßigsten soll eine Schmelze von 15 g MoO_3 und 2 g K_2CO_3 (etwa $K_2O \cdot 5MoO_3$) sein, doch bleiben die Ausbeuten stets schlecht, weil MoO_2 den Strom leitet.

Je nach der Darstellungsart und der dadurch bedingten Kristallgröße erscheint die Färbung von MoO_2 verschieden; während Berzelius sein — wahrscheinlich sehr fein kristallinisches — Präparat als braun, fast schwarz im Sonnenlicht purpurfarbig und glänzend beschreibt, sind die deutlich kristallisierten Präparate braunviolett mit Metallglanz, der zum Teil als kupferig, zum Teil als dunkelblauviolett angegeben wird. Nach Stevanovic[283]) ist MoO_2 auf den Prismen bleigrau, auf den Endflächen kupferrot. Die Kristalle sind nach Stevanovic[283]) monoklin-pseudotetragonal, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9869:1:0{,}5765$, und dem Neigungswinkel $\beta = 91^0\,34'$. Die Dichte bei 16° ist 6,44 (Mauro und Panebianco[119])); Wedekind und Horst[423]) fanden $d_{19{,}5^0} = 4{,}516$. MoO_2 ist ein guter Leiter des elektrischen Stromes (Ullik[85]), Guichard[243])). Über den photoelektrischen Effekt an MoO_2 vgl. Dima[407b]). Die magnetische Suszeptibilität beträgt bei 19,5° $\varkappa \cdot 10^6 = +0{,}33$ (Wedekind und Horst[423])).

Von Wasserstoff wird MoO_2 oberhalb 470° ohne Zwischenoxyde in Metall verwandelt[244]); über das Gleichgewicht $MoO_2 + 2H_2 \rightleftarrows Mo + 2H_2O$ siehe S. 494. Durch Sauerstoff oder Wasserdampf geht MoO_2 bei hoher Temperatur in MoO_3 über[52]). Diese Umwandlung erfolgt bei 800° selbst in Wasserstoff-Wasserdampfgemischen nach Guichard[260]), wenn der Druck des Wasserdampfs (bei einem Gesamtdruck von 1 Atm.) oberhalb 350 mm liegt. Mit Chlor vereinigt es sich zu MoO_2Cl_2 (Rose[23])); mit Chlorwasserstoffgas tritt es — im Gegensatz zu MoO_3 — nicht in Reaktion. Es wird weder von Salzsäure noch von Flußsäure oder konzentrierter Schwefelsäure gelöst, Sal-

*) Eine Angabe[119]), wonach MoO_2 auch beim Glühen von 14,4 g MoO_3, 14 g K_2CO_3 und 7 g Borsäure — ohne Reduktionsmittel — entsteht, konnte Muthmann nicht bestätigen; er führt sie auf starken Ammoniakgehalt der verwendeten Molybdänsäure zurück.

**) Buff und Wöhler[62]) hatten die bei diesem Verfahren entstehenden Kristalle Mo_3O_8 formuliert (siehe S. 546).

petersäure verwandelt es in MoO_3 (Berzelius). Laugen sind gleichfalls ohne Einwirkung. Verhalten gegen CCl_4 siehe unter $MoCl_4$ (S. 523).

Ammoniakalische Silberlösungen reduzieren MoO_2 quantitativ nach der Gleichung $MoO_2 + 2Ag \rightarrow MoO_3 + 2Ag$ (Smith und Shinn[192]).

Die Bildungswärme des Molybdändioxyds hat Mixter[392]) bestimmt:

$$Mo + O_2 \rightarrow MoO_2 + 142800 \text{ cal.}$$

Molybdändisulfid MoS_2 findet sich in der Natur als Molybdänglanz (Wasserblei), welches das wichtigste Molybdänerz ist; es ist bleigrau, metallglänzend, mit grauem Strich auf Papier, grünlichem auf Porzellan. Es kristallisiert hexagonal, mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}9077$ (Brown, nach Groth, Chem. Kristallogr. Bd. I, S. 157). Die Dichte ist 4,6 bis 4,9. Die Kristalle sind mild und fettig, von der Härte 1 bis 1,5; sie sind nach der Basis sehr vollkommen spaltbar, in dünnen Blättchen sind sie biegsam; überhaupt zeigen sie große Ähnlichkeit mit Graphit, mit dem sie früher oft verwechselt wurden.

Zur Darstellung von MoS_2 geht man entweder von den schwefelreicheren Molybdänverbindungen oder von Molybdänoxyden aus:

1. Die Sulfide MoS_3 und MoS_4 liefern bei starkem Erhitzen unter Luftausschluß — infolge thermischer Dissoziation — MoS_2 (Berzelius[8, 20])); offenbar darf hierbei aber die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden, weil sonst Mo_2S_3 entsteht (s. S. 521).

2. Beim Erhitzen von MoO_3 in Schwefelwasserstoff auf Rotglut oder mit Schwefel bildet sich Molybdändisulfid nach Svanberg und Struve[22]); grundsätzlich übereinstimmend mit diesen Verfahren sind die Vorschriften von de Schulten[151]) und Guichard[242]); der letzte hat aber als Ausgangsstoff MoO_2 oder Ammoniummolybdat angewandt.

Nach Guichard stellt man Molybdändisulfid in amorpher Form dar, indem man ein Gemisch von 50 g Ammoniummolybdat mit 100 g Schwefel in Doppeltiegeln, deren Zwischenraum mit Ruß ausgefüllt ist, eine Stunde im Perrotofen erhitzt und das erste, noch sauerstoffhaltige Produkt nochmals mit Schwefel — natürlich unter Luftausschluß — glüht.

In kristallisierter Form ist Molybdändisulfid zuerst von de Schulten[151]) dargestellt worden, der eine Schmelze von 4 g K_2CO_3 und 6 g Schwefel wiederholt mit je 1 g MoO_3 zum Schmelzen erhitzte; nach Guichard ist es zweckmäßiger, 150 g K_2CO_3 mit 310 g Schwefel und 200 g MoO_2 $^1/_2$ Stunde im Perrotofen zu schmelzen und die Schmelze mit Wasser auszuziehen, wobei man 80 g kristallisiertes MoS_2 erhält. Verwendet man nach demselben Autor 150 g K_2CO_3, 280 g Schwefel und 200 g Ammoniummolybdat, so wird die Ausbeute verschlechtert, die Kristallisation aber verbessert. Bei diesem Verfahren wirkt das Kaliumcarbonat offenbar als ein die Kristallisation fördernder „Mineralisator".

3. Während nach den angegebenen Verfahren das Molybdändisulfid stets auf trockenem Wege gebildet wird, soll es nach Péchard[191]) auch entstehen, wenn eine saure Lösung von Molybdänpentahydroxyd (von Péchard noch als MoO_2 bezeichnet!) mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; eine Bestätigung dieser Angabe bleibt abzuwarten.

Das Molybdändisulfid ist nach Berzelius ein schwarzes, glänzendes Pulver; nach de Schulten sind die künstlichen Kristalle bläulich bleigraue, metallglänzende, undurchsichtige hexagonale Tafeln, die sich fettig anfühlen und auf Papier abfärben (wie das Mineral); ihre Dichte (bei 15°) ist 5,06.

Guichard fand für kristallisiertes Sulfid $d_{14^0} = 4{,}80$, für das amorphe $d = 4{,}88$; die erste Zahl ist wohl zu niedrig.

Der Schmelzpunkt von Molybdänglanz ist nach Cussak[241]) 1185°. Für das elektrische Leitvermögen $\varkappa$ eines einheitlichen Kristalles (in reziproken Ohm für 1 cm-Würfel) erhielten Koenigsberger und Reichenheim[337]) folgende Werte:

Temp.:	−65°	+19,5°	73°	92,5°	1020°
$\varkappa$:	0,120	1,27	2,13	2,45	48,8

während Gottstein[418]) für 0° 0,54 angibt. Die Leitfähigkeit nimmt also — entgegengesetzt wie bei den Metallen — mit der Temperatur zu.

Waterman[456]) fand, daß der elektrische Widerstand in verwickelter Weise von der Temperatur und der angelegten Spannung abhängt, und zog den Schluß, daß zwischen Zimmertemperatur und Rotglut zwei Formen des Molybdänglanzes bestehen. Weitere Angaben über Leitvermögen und elektrische Restkräfte des Molybdänglanzes liegen von Collet[417]) vor. Heaps[402b]) stellte noch fest, daß der Widerstand des Minerals im magnetischen Felde — unabhängig von dessen Richtung — abnimmt. Unter hohem Druck zusammengepreßtes Pulver von MoS_2 ist nach Streintz[275]) ein guter Leiter der Elektrizität.

Die Thermokraft des Molybdänglanzes gegen Kupfer und gegen Eisen, wie auch die Peltierwärme und die Thomsonwärme haben Koenigsberger und Weiß[395a]) sowie Gottstein[418]) gemessen, doch fand der letzte die Thermokraft bei verschiedenen Kristallindividuen recht verschieden groß, z. B. gegen Kupfer bei 23° an einer Probe 739, an einer anderen nur 463 Mikrovolt für 1°. Über die Thermionenemission von Molybdänglanz sind Versuche von Waterman[456]) ausgeführt worden; es ist eine charakteristische Emission von positiven Mo-Ionen vorhanden. Das Verhalten von Molybdänglanz als Elektrode haben Bernfeld[233]) und Smith[158]) untersucht.

MoS_2 verliert — unter Luftabschluß — erst bei sehr hoher Temperatur (im elektrischen Lichtbogenofen) Schwefel, indem es in Mo_2S_3 übergeht; in Wasserstoff wird es bei hoher Temperatur langsam — ohne Bildung eines niederen Sulfides — zu Metall reduziert[292]). An der Luft verbrennt MoS_2 beim Erhitzen zu MoO_3; dieselbe Reaktion findet auch in Wasserdampf statt[14]). Auffällig ist es, daß Schwefeldampf, selbst unter Druck, das MoS_2 nicht in eine schwefelreichere Verbindung überzuführen vermag[242]).

Von Bromdampf wird MoS_2 kaum, von Chlor leicht angegriffen; es wird leicht von HNO_3 oxydiert, von Königswasser und heißer konzentrierter H_2SO_4 gelöst; von Alkalihydroxydlösung wird es kaum zersetzt, schmelzendes Alkalihydroxyd aber führt in lösliche Verbindungen (Sulfomolybdat?) über. Mit KNO_3 verpufft MoS_2 zu Molybdat[20]).

Das auf nassem Wege nach Péchard hergestellte Molybdändisulfid ist ein rötlich-brauner Niederschlag, der in Wasserstoff beim Erhitzen keinen Gewichtsverlust erleidet und sich in warmer Kaliumcyanidlösung auflöst. Über die aus diesen Lösungen entstehenden Stoffe siehe S. 533.

Cyanverbindungen von Mo^{IV}.

Péchard beobachtete[191]), daß sich „Molybdändioxydhydrat" — sehr wahrscheinlich Klasons Molybdänpentahydroxyd — in Kaliumcyanidlösungen mit blauer Farbe löst, und gewann aus diesen Lösungen blaue Nadeln, die er als

$MoO_2(CN)_2 \cdot 2KCN$ formulierte*). Kurz darauf beschäftigten sich von der Heide und Hofmann[325] mit der Einwirkung von Kaliumcyanid auf reduzierte Molybdäntrioxydlösungen und erhielten dabei mehrere Verbindungen, die sie als komplexe Derivate von Mo^{IV} auffaßten. Durch Reduktion einer Kaliummolybdat-Kaliumcyanidlösung mit Hydroxylammoniumchlorid gewannen sie ein violettes Salz $Mo^{IV}O_2 \cdot 4KCN \cdot NH_3O \cdot H_2O$, und aus der neutralisierten grünen Lösung von $Mo^{V}OCl_3$ entstand durch Kaliumcyanid und Kaliumhydroxyd eine rotviolette Verbindung $Mo^{IV}O_2 \cdot 4KCN \cdot 10H_2O$, die eine blaue Lösung liefert. Wird diese mehrfach mit Alkohol gefällt und das Produkt aus Wasser kristallisiert, so entstehen blaue Kristalle, die aber durchaus wechselnde Zusammensetzung haben; zu ihnen gehört jedenfalls auch die von Péchard analysierte Verbindung. Diese Ergebnisse konnten später in der Hauptsache von Rosenheim u. a. bestätigt werden.

Durch Behandlung von $K_3Mo^{III}Cl_6$ mit Kaliumcyanid erhielt Chilesotti[310] ein gelbes, gut kristallisiertes Salz der Zusammensetzung $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$, in dem er Mo^{IV} annahm. Als kurz darauf Rosenheim und Koss[325] Kaliumcyanid auf $Mo^{V}(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ einwirken ließen, fanden sie das bereits von Chilesotti beobachtete Produkt, formulierten es aber anders, und erst später konnte Rosenheim[344] die Richtigkeit von Chilesottis Analyse völlig bestätigen. In Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern stellte er dann noch mehrere Salze des Typus $R_4[Mo(CN)_8]$ aq. sowie die entsprechende freie Säure her, die alle gelb gefärbt und zum Teil wasserfrei sind. Es gelang Rosenheim dann auch[381], die Versuchsbedingungen festzustellen, unter denen aus Derivaten von Mo^{V} durch Kaliumcyanid einerseits die rotvioletten Salze von der Heides und Hofmanns, andererseits die gelben Verbindungen Chilesottis entstehen, sowie diese aus jenen herzustellen, während eine Umwandlung in umgekehrter Richtung nicht zu erreichen war.

Alle erwähnten Verbindungen sind ohne Zweifel als Salze stark komplexer Molybdän-Cyan-Anionen zu betrachten, worauf bereits ihre Bildung aus alkalischen Lösungen hinweist. Um für sie rationelle Formeln aufstellen zu können, ist vor allem die Kenntnis der Wertigkeitsstufe des Molybdäns erforderlich. Diese kann aus den Analysen und der Bildungsweise allein nicht erschlossen werden, da unter dem Einfluß des Cyanions offenbar leicht ein Valenzwechsel des Molybdäns eintritt.

In den rotvioletten — und den daraus entstehenden blauen — Molybdäncyaniden ist Mo^{IV} enthalten, wie sich aus der Titration ihrer Lösungen mit Kaliumpermanganat ergibt, die durch Gegenwart von Cyan keineswegs gestört wird**) (v. d. Heide und Hofmann[217], Rosenheim, Garfunkel und Kohn[381]). Mit dieser Wertigkeitsstufe sind die ermittelten Bruttoformeln in Einklang.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den gelben Verbindungen, in denen ihrer Zusammensetzung nach — $R_4Mo(CN)_8 \cdot aq$ — gleichfalls Mo^{IV} vorhanden sein müßte, da das komplexe Anion fest gebundenes Wasser (oder Hydroxyl) nicht enthält und auch ganz wasserfreie Salze dieses Typus bekannt

*) Diese Formel kann auch wohl als $[Mo(CN)_4]K_2 \cdot 2H_2O$ gedeutet werden.

**) Siehe weiter unten; durch Olssons Versuche (S. 530) ergibt sich die Notwendigkeit, die Wertigkeit des Mo in diesen Verbindungen nochmals zu untersuchen, da möglicherweise auch bei ihnen die Oxydation nicht bis Mo^{VI} verläuft; vorläufig wird hier von diesem Zweifel abgesehen.

sind. Bei diesen allen ergibt nun aber die Oxydation mit Kaliumpermanganat nur einen Verbrauch von $^1/_2O$ für 1 Mol Salz*), woraus auf die Gegenwart von Mo^V zu schließen wäre, wenn man, wie üblich, als Endprodukt der Oxydation Mo^{VI} annimmt. Die Formel der gelben Molybdäncyanide steht hiermit aber im Widerspruch, und aus diesem fand sich erst ein Ausweg, als Olsson[411, 412]) für das gelbe $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$, das sich dem $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ völlig analog verhält, und dann weniger sicher auch für dieses selbst den Nachweis erbringen konnte, daß die Oxydation mit Kaliumpermanganat gar nicht zu W^{VI} oder Mo^{VI} führt, sondern zu den gegen Oxydation sehr stabilen Komplexsalzen $K_3W(CN)_8 \cdot 2^1/_2H_2O$ und $K_3Mo(CN)_8$, von denen bisher allerdings nur jenes in fester Form dargestellt werden konnte. Hiernach wäre nun das Ergebnis der Permanganattitration in Übereinstimmung mit den analytisch ermittelten Formeln, die vierwertiges Molybdän verlangen. Da überdies Olsson bei Oxydation von $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ mit ammoniakalischer Silberlösung eine Abscheidung von 2Ag für 1 Mol des Salzes, also eine Oxydation um 2 Wertigkeitsstufen fand und ein gleiches Verhalten des Molybdänsalzes höchst wahrscheinlich ist, so könnte in diesem die Anwesenheit von Mo^{IV} für völlig sicher gelten, wenn nicht neuerdings Rosenheim und Dehn[413, 430]) bei der Behandlung der gelben Molybdän- und Wolframcyanide mit ammoniakalischer Silberlösung zu Ergebnissen gekommen wären, die auf eine Oxydationsstufe zwischen Mo^{IV} und Mo^V — aber näher bei diesem — deuten; die Methode gibt allerdings recht wechselnde Werte, und es scheint demnach angezeigt, vorläufig Olssons Annahmen zu folgen und die gelben Molybdäncyanide als Abkömmlinge von Mo^{IV} zu betrachten.

Da die gelben Molybdäncyanide sowohl aus Verbindungen des Mo^{III} wie des Mo^V entstehen, aus diesen sich aber auch in ganz ähnlicher Weise die rotvioletten Cyanide bilden, so ist es naheliegend, nach den näheren Bedingungen zu fragen, die zu der einen oder der anderen Salzreihe führen. Rosenheim, Garfunkel und Kohn[381]) fanden nun, daß die Menge des verwendeten Kaliumcyanides das Entscheidende ist. Läßt man auf 1 Mol des Mo^V-Salzes nur 4 Mole KCN einwirken, so entstehen die rotvioletten Salze, während sich durch einen Überschuß an Kaliumcyanid (10 Mole) die gelben Verbindungen bilden. Dementsprechend ist es auch möglich, diese durch Einwirkung eines genügenden Überschusses von Kaliumcyanid auf jene zu bereiten. Dieser genetische Zusammenhang läßt sich formelmäßig folgendermaßen zum Ausdruck bringen:

$$\left[Mo^{IV}\begin{matrix}(OH)_4\\(CN)_4\end{matrix}\right]R_4 + 4RCN \rightarrow [Mo(CN)_8]R_4 + 4ROH$$

oder

$$\left[Mo^{IV}\begin{matrix}O_2\\(CN)_4\end{matrix}\right]R_4 + 4RCN \rightarrow [Mo(CN)_8]R_4 + 2R_2O$$

Rotviolette Cyanide — Gelbe Cyanide

*) Die Oxydation von $K_4Mo(CN)_8$ durch $KMnO_4$ scheint primär glatt zu verlaufen; in der austitrierten Lösung spielen sich dann aber langsame, durch Licht beschleunigte Reaktionen ab, durch die der Komplex $[Mo(CN)_8]''''$ zum Teil wieder erzeugt wird. Dies kann bedingt sein durch Bildung des stark reduzierenden $[Mn^{II}(CN)_6]''''$ oder von komplexen Manganimolybdaten, die gelegentlich in den austitrierten Lösungen zu beobachten sind (Rosenheim u. a.[381])).

Violettrote Cyanide von Mo^{IV}.

Zur Darstellung dieser Salzreihe läßt man nach von der Heide und Hofmann[217]) auf die durch Kaliumjodid reduzierte salzsaure Molybdäntrioxydlösung nach Vertreiben des Jods und Neutralisation Kaliumcyanid und Kaliumhydroxyd einwirken. Nach Rosenheim, Garfunkel und Kohn[380, 381]) sowie Winkler[371]) ist es zweckmäßiger, das leicht erhältliche $(NH_4)_2Mo^{V}OCl_5$ (s. S. 540) oder auch $Mo^{V}(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ (s. S. 544) in wenig Wasser gelöst mit 4 Molen KCN auf 1 Mol der Molybdänverbindung zu versetzen und die so entstehende, zuerst rotbraune, dann grüne und schließlich blaue Lösung unter Kühlung mit festem KOH zu behandeln, wobei sich das Kaliumsalz in guter Ausbeute abscheidet. Die violettroten Cyanide von Mo^{IV} lösen sich leicht mit blauer Farbe in Wasser; sie können aus diesen Lösungen durch Kaliumhydroxyd wieder gefällt werden; in Alkohol sind sie unlöslich. Durch überschüssiges Kaliumcyanid werden sie in die gelbe Verbindungsreihe übergeführt. Bei vorsichtiger Wasserentziehung (über H_2SO_4 oder bei 100°) behalten sie noch 2 Mole fest gebundenes Wasser, so daß sie zu formulieren sind als

$$[MoO_2(H_2O)_2(CN)_4]R_4 \cdot aq \text{ oder } [Mo(OH)_4(CN)_4]R_4 \cdot aq.$$

Bei stärkerem Entwässern färben sie sich blau. Die Salze sind gegen verdünnte Säuren beständig; ihr Komplexcharakter ist aber weniger ausgesprochen als bei den gelben Cyaniden[380, 381]).

Kaliumsalz[217, 371, 380, 381]) $[Mo^{IV}(OH)_4(CN)_4]K_4 \cdot 6H_2O$ (nach von der Heide und Hofmann: $8H_2O$; nach Winkler $[Mo^{IV}O_2(CN)_4]K_4 \cdot 6H_2O$ nach Trocknen über H_2SO_4) bildet nach Hutchinson[217]) rotviolette monokline Tafeln vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}7324:1:0{,}5723$. Die Unterschiede im Wassergehalt liegen wahrscheinlich an der Art der Trocknung.

Natriumsalz[371, 380, 381]) $[Mo^{IV}(OH)_4(CN)_4]Na_4 \cdot 12H_2O$ (nach Winkler $[MoO_2(CN)_4]Na_4 \cdot 6H_2O$ nach Trocknen über H_2SO_4) ist dem Kaliumsalz ähnlich, aber hygroskopischer und wird durch absoluten Alkohol unter Blaufärbung zersetzt.

Sehr nahe verwandt mit diesen Salzen ist eine rotviolette Hydroxylaminverbindung $[Mo^{IV}O_2(H_2O)(NH_2OH)(CN)_1]K_4$, die von der Heide und Hofmann[217]) durch Erhitzen einer Lösung von 10 g MoO_3 in Kaliumhydroxyd, 20 g KCN und 5 g NH_2OH auf dem Wasserbad erhielten. Die violetten Kristalle sind monoklin, ihre Lösung ist rot; sie wird bereits durch verdünnte Säuren (unter Entwicklung von Blausäure) zersetzt.

Blaue Molybdäncyanide.

Die beschriebenen rotvioletten Cyanide lösen sich in Wasser mit blauer Farbe. Wird diese Lösung in der Wärme mehrfach mit Alkohol gefällt und das Produkt aus Wasser kristallisiert, so entstehen nach v. d. Heide und Hofmann[217]) blaue Kristalle, deren Analyse aber zu ganz verschiedenen Formeln führte. Ähnliche Beobachtungen machten auch Rosenheim, Garfunkel und Kohn[381]), die außerdem feststellten, daß in diesen blauen Salzen Mo^{IV} vorhanden ist. Von den verschiedenen Formeln, die aufgestellt wurden, seien nur erwähnt: $MoO_2 \cdot 4KCN \cdot 5H_2O$[217]) und $Mo(OH)_2(CN)_2 \cdot 3KCN$[381]), welche zu zeigen scheinen, daß ganz verschiedene blau gefärbte Cyanidkomplexe vorhanden sind, die sich leicht ineinander umwandeln. Bemerkenswert ist noch, daß bisweilen auch grüne Kristalle erhalten werden, die sich durch Kristallisation in blaue und gelbe Salze zerlegen lassen.

Gelbe Molybdäncyanide*) $[Mo(CN)_8]R_4 \cdot aq$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes dieser Reihe, das bisher für alle anderen Salze Ausgangsstoff war, behandelt man eine geeignete Verbindung von Mo^{III} — etwa $K_3Mo^{III}Cl_6$ oder $K_3Mo^{III}(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ — oder von Mo^{V} — $(NH_4)_2MoOCl_5$ oder $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ — mit einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung im Überschuß (etwa 8 bis 10 Mole KCN auf 1 Mo) und reinigt das zuerst abgeschiedene Rohprodukt durch Kristallisation; auch das rotviolette $[Mo^{IV}(OH)_4(CN)_4]K_4 \cdot 6H_2O$ wird durch überschüssiges Kaliumcyanid in die gelbe Verbindung übergeführt. Die übrigen, wenig löslichen Salze dieser Reihe erhält man durch doppelte Umsetzung.

Die Verbindungen $[Mo(CN)_8]R_4 \cdot aq$ sind — soweit sie farblose Kationen enthalten — gelb gefärbt; freie Säure und Alkalisalze sind sehr, die übrigen Metallsalze wenig löslich. Sie können ohne Änderung ihrer wesentlichen Eigenschaften völlig entwässert werden, enthalten also kein Konstitutionswasser. Der Komplex $[Mo(CN)_8]''''$ ist durch große Beständigkeit ausgezeichnet, da er weder durch verdünnte Säuren, noch durch Alkalien zersetzt wird; nur heiße konzentrierte HNO_3 und H_2SO_4 vermögen ihn zu zerstören. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung nehmen diese Verbindungen nur 1 Äquivalent Sauerstoff auf, indem sich Cyanide des fünfwertigen Molybdäns bilden; hiernach und ihrer Zusammensetzung nach leiten sie sich vom vierwertigen Molybdän ab (vgl. aber S. 530)[310, 325, 344, 380, 381, 382].

Die Molybdäncyanwasserstoffsäure $[Mo(CN)_8]H_4 \cdot 6H_2O$, welche den gelben Molybdäncyaniden zugrunde liegt, erhielten Rosenheim, Garfunkel und Kohn[381], als sie eine sehr konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes mit rauchender Salzsäure unter Kühlung behandelten, aus dem ausfallenden Gemisch von gelben Nadeln und Kaliumchlorid jene durch Alkohol auszogen, die Lösung unter starker Kühlung mit Äther fällten, das abgeschiedene tiefgelbe Öl in sehr wenig Wasser lösten und diese Lösung mit rauchender Salzsäure versetzten. Es scheiden sich dann feine gelbe Nadeln ab, die nach dem Zentrifugieren durch Stehen über Ätzkali von anhaftender Salzsäure befreit werden können. Sie zersetzen sich nach ganz kurzer Zeit; in Wasser und Alkohol lösen sie sich sehr leicht, und diese Lösungen sind beständig. Durch Neutralisation mit Basen entstehen aus der Säure die entsprechenden Salze.

Das Kaliumsalz $[Mo(CN)_8]K_4 \cdot 2H_2O$ bildet gelbe, rhombisch-bipyramidale Tafeln vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}7028:1:0{,}3711$ (Bugge bei Rosenheim[344])). Es verliert bei 110° 2 Mole Kristallwasser und ist sehr stark in Wasser löslich. Für das äquivalente elektrische Leitvermögen λ bei 25° fand Rosenheim[344]) die folgenden Werte, die mit Messungen von Chilesotti[310]) gut übereinstimmen:

$v =$	32	64	128	256	512	1024 $l/_4$ Mol
$\lambda_{25°} =$	118,7	127,8	138,5	149,4	161,4	167,7 rez. Ohm.

Rosenheim[344]) hat auch die Gefrierpunkte einiger Lösungen bestimmt:

g wasserfreies Salz in 100 g Wasser	1,4390	2,5765	4,2445	5,7575
Gefrierpunkt	— 0,195°	— 0,327°	— 0,510°	— 0,660°
Ber. Molargew.	136,6	145,7	154,0	161,4

*) Vgl. hierzu die völlig analogen Wolframcyanide.

Für vollständige Dissoziation in 5 Ionen berechnet sich das Molargewicht zu 92.

Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Metallsalzen wenig lösliche Niederschläge der Metall-Molybdäncyanide[344, 381]:

Cadmiumsalz $[Mo(CN)_8]Cd_2 \cdot 8H_2O$, hellgelbe, mikroskopische Nadeln, ganz unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak.

Thalliumsalz $[Mo(CN)_8]Tl^I_4$, glänzend rotgelbe Nadeln, monoklinprismatisch, vom Achsenverhältnis a : b : c = 2,1898 : 1 : 0,7970, mit dem Neigungswinkel $\beta = 97^0 53'$, sehr wenig löslich.

Mangansalz $[Mo(CN)_8]Mn^{II}_2 \cdot 8H_2O$, hellgelbe, glänzende Blättchen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

Das Pyridiniumsalz $[Mo(CN)_8](C_5H_5NH)_4$ entsteht aus der alkoholischen Lösung der freien Säure durch Pyridin als tiefgelber Kristallbrei; leicht zersetzlich (Rosenheim u. M.[381]).

Metallamminsalze von $[Mo(CN)_8]H_4$ entstehen, wenn man aus der Kaliumsalzlösung durch Metallsalze die betreffenden Metall-Molybdäncyanide fällt, diese in Ammoniak löst und kristallisieren läßt. So wurden von Rosenheim und Mitarbeitern[381, 314]) erhalten: aus dem hellgelben amorphen Silbersalz glänzend gelbe Nadeln von $[Ag_4(NH_3)_3][Mo(CN)_8]$*); aus dem Cadmiumsalz tiefgelbe Nadeln von $[Cd_2(NH_3)_4][Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$; aus dem amorphen violettbraunen Kupfersalz tiefgrüne Nadeln von $[Cu_2(NH_3)_4][Mo(CN)_8] \cdot 7H_2O$ und aus dem grünen Nickelsalz graublaue Nädelchen von $[Ni(NH_3)_4]_2[Mo(CN)_8] \cdot 8H_2O$, neben denen auch leicht bräunliche Tafeln eines anderen (ammoniakärmeren?) Nickelammins entstehen.

Cyanverbindungen von Molybdänsulfiden.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Molybdändisulfidhydrat erhielten Péchard[191]) sowie v. d. Heide und Hofmann[217]) intensiv grüne Lösungen, aus denen verschiedene kristallisierte Stoffe gewonnen werden können, die sie als Verbindungen von Molybdänsulfiden oder -oxysulfiden mit Kaliumcyanid betrachteten. In Analogie mit den vorher beschriebenen Molybdäncyanidkomplexen faßt man sie wohl besser als schwefelhaltige Molybdäncyansalze auf, doch sind bisher die Angaben darüber so dürftig, daß nicht einmal ihre empirischen Formeln sicher gestellt sind. Es bleibt deswegen nichts übrig, als Entstehungsweise und Formeln nach den genannten Autoren anzuführen.

Aus der tiefgrünen Lösung von Molybdändisulfidhydrat**) in überschüssigem Kaliumcyanid scheiden sich beim Verdunsten nach Péchard schwarze feine Nadeln von $MoS_2(CN)_4K_2$ ab, während v. d. Heide und Hofmann in ganz ähnlicher Weise rotbraune leichtlösliche Nädelchen der Zusammensetzung $Mo_2OS(CN)_6K_4 \cdot 4H_2O$ erhielten, die gegen verdünnte Säuren und Alkalien ziemlich beständig sind. Bleiben diese Kristalle längere Zeit unter ihrer Lauge stehen, so verwandeln sie sich allmählich in große, dicktafelige, schwarze (gründurchscheinende) Kristalle der Formel $Mo_3S_4(CN)_8K_5 \cdot 7H_2O$, die gleichfalls recht beständig sind. — Aus der ursprünglichen grünen Lösung fällt Alkohol ein grünes Öl, das kristallin erstarrt; nach Lösen in Wasser entstehen grüne, seidenglänzende Nadeln, die sich wieder leicht mit gelbgrüner Farbe

*) Hat vermutlich ursprünglich 4 Mole NH_3.

**) Über die Natur des so bezeichneten Stoffes s. S. 527.

lösen. Sie haben die Formel $Mo_2S_3(CN)_6K_6 \cdot 5H_2O$ und werden durch verdünnte Säuren langsam, durch Alkalien nicht zersetzt[217]).

Eine erneute Untersuchung dieser Stoffe wäre wünschenswert.

Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns.

Einige Verbindungen des Mo^V, die ziemlich leicht entstehen, wurden früher für Abkömmlinge von Mo^{IV} gehalten und mit diesen verwechselt. Erst nachdem Klason die Zusammensetzung des grasgrünen Molybdänyl-Ammoniumchlorids und des daraus entstehenden rostbraunen Hydroxyds richtig erkannt hatte, gelang es leicht, andere Salze von Mo^V darzustellen und auch ältere Literaturangaben darüber zutreffend zu deuten.

Nur eine Verbindung ist bisher bekannt, die als normales Salz von Mo^V zu betrachten ist, nämlich das auf trockenem Wege entstehende Chlorid $MoCl_5$; fast alle anderen aus wässerigen Lösungen hergestellten Salze leiten sich vom „Molybdänyl"-Rest $(MoO)^{III}$ oder vom „Molybdyl"-Rest $(MoO_2)^I$ ab (ausgenommen die komplexen Cyanide).

Man kommt zu den Verbindungen des $MoO^{\cdots}$, indem man saure Lösungen von Molybdäntrioxyd oder Molybdaten gemäßigt reduziert, z. B. durch Jodwasserstoff, Zink oder recht zweckmäßig durch Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode*); mit den entsprechenden Zusätzen versehen, lassen sich die Lösungen dann zur Kristallisation bringen. Vielfach wird es zweckmäßig sein, aus den reduzierten Lösungen zuerst durch Alkalien das Hydroxyd $Mo(OH)_5$ zu fällen und dieses weiter zu verarbeiten.

Die einfachen Salze des Radikals $MoO^{\cdots}$ sind als solche bisher noch nicht dargestellt worden; von seinen Doppel- und Komplexsalzen kennt man die folgenden Reihen:

Fluoride: $MoOF_3 \cdot 2RF$ und $3MoOF_3 \cdot 5RF$ (blau oder grün),
Chloride: $MoOCl_3 \cdot 2RCl$ (grün),
Bromide: $MoOBr_3 \cdot 2RBr$ und $MoOBr_3 \cdot RBr$ (braun oder rot),
Rhodanide: $MoO(CNS)_3 \cdot 2RCNS$ (schwarzrot).

Diese Mischsalze sind grün, braun oder auch rot in verschiedenen Tönen gefärbt; sie sind meist gut kristallisiert und leicht löslich. Der Grad der Komplexität scheint je nach dem Anion recht verschieden zu sein, womit wahrscheinlich auch die großen Unterschiede der Färbung zusammenhängen. An der Luft sind die Salze einigermaßen beständig.

Wie die festen Salze von MoO^{III}, so sind auch ihre Lösungen recht verschieden gefärbt, hellgrün, olivgrün, braun, auch intensiv rot. Die Farbe hängt jedoch nicht nur vom Anion ab, sondern wechselt auch nach Säure- oder Salzgehalt der Lösung, da diese Verbindungen sehr stark zur Hydrolyse neigen, die bei rein wässerigen Lösungen geradezu bis zur Ausfällung des Hydroxyds gehen kann.

Die Fällung des rostbraunen $Mo(OH)_5$ ist eine höchst charakteristische Ionenreaktion von $MoO^{\cdots}$; weiterhin ist kennzeichnend die Rotfärbung mit CNS' sowie die Oxydierbarkeit mit $KMnO_4$. Gegen Oxydation an der Luft sind die stark sauren Lösungen recht beständig.

Es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß komplexe Cyanide von Mo^V

*) Über den genauen Verlauf der kathodischen Reduktion s. S. 585.

vom Typus $R_3Mo(CN)_8$ existieren, die sich analogen Wolframverbindungen ganz ähnlich zu verhalten scheinen.

Fluoride von Mo^V. Die Verbindung MoF_5 ist bisher nicht dargestellt worden; sie scheint nach Ruff und Eisner[342]) vorübergehend bei Einwirkung wasserfreier Flußsäure auf $MoCl_5$ zu entstehen, alsbald aber in MoF_6 und ein niederes Fluorid zu zerfallen.

Auch das Oxyfluorid Mo^VOF_3, das den weiterhin beschriebenen Doppelsalzen zugrunde liegt, ist in freier Form nicht bekannt. Ein anderes Oxyfluorid der Formel $Mo_2O_3F_4$ — das sich demnach von Mo^V ableitete — soll nach Smith und Oberholtzer[178]) aus MoO_3 und trockenem Fluorwasserstoff bei 300° bis 400° als kristallisiertes rotes Sublimat entstehen; es greift Glas an, ist zerfließlich, aber in Wasser unlöslich, wird dagegen farblos von Flußsäure aufgenommen. Da die Formel lediglich aus Molybdänbestimmungen abgeleitet und eine Reduktion von MoO_3 durch HF kaum anzunehmen ist, so müssen Zweifel an der zutreffenden Formulierung und Auffassung dieses Produktes berechtigt erscheinen.

Die Doppelsalze, die sich vom hypothetischen $MoOF_3$ ableiten und von Mauro[152, 171]) und Scacchi[139, 147]) beschrieben wurden, entsprechen zwei Formeltypen: $2R^IF \cdot MoOF_3$ und $5R^IF \cdot 3MoOF_3$. Die ersten erhält man in gut kristallisierter Form aus Lösungen, die man durch Auflösen von $Mo(OH)_5$*) in Flußsäure und Zusatz der einzuführenden Basis oder ihres Fluorids herstellt, oder indem man eine Auflösung von MoO_3 in Flußsäure kathodisch mäßig reduziert (bis zur Blaufärbung) und mit dem entsprechenden Oxyd oder Fluorid versetzt; diese Arbeitsweise kann natürlich auch so abgeändert werden, daß man die fertigen Doppelsalze von Mo^{VI} $2R^IF \cdot MoO_2F_2$ in stark flußsaurer Lösung reduziert[152, 171]). Der zweite Typus wurde bei einigen Salzen aus dem ersten durch Umkristallisieren erhalten.

Diese Doppelsalze sind alle himmelblau oder grün gefärbt und gut kristallisiert. Sie zeigen bemerkenswerterweise eine weitgehende Isomorphie mit analog zusammengesetzten Doppeloxyfluoriden von Mo^{VI}, die ihrerseits wieder mit zahlreichen anderen Oxyfluoriden isomorph sind; diese Eigenschaft kommt außer in der Kristallform auch durch Bildung von Mischkristallen zwischen

$$2R^IF \cdot MoOF_3 \text{ und } 2R^IF \cdot MoO_2F_2 \text{ sowie}$$
$$5R^IF \cdot 3MoOF_3 \text{ und } 5R^IF \cdot 3MoO_2F_2$$

deutlich zum Ausdruck.

Als Abkömmlinge von Mo^V erweisen sich diese Doppelsalze auch durch ihr entsprechendes Reduktionsvermögen sowie dadurch daß sie von reinem Wasser hydrolysiert werden.

Kaliumsalze: $MoOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$, himmelblaue, dünne, glasglänzende Blätter, monoklin-prismatisch vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9997:1:1{,}0320$, mit dem Neigungswinkel $\beta = 99^0\,4'$ [139, 152]), ist luftbeständig, wird durch Verlust von Wasser grün; Wasser zersetzt es; es reduziert die Salze von Ag, Cu, Au.

$3MoOF_3 \cdot 5KF$ entsteht beim Umkristallisieren des ersten aus Flußsäure; himmelblaue, sehr dünne, glänzende Nadeln[152]).

*) Ursprünglich ist $Mo(OH)_4$ angegeben; es ist aber ersichtlich, daß es sich um das genannte Hydroxyd handelt.

Ammoniumsalze: $MoOF_3 \cdot 2NH_4F$, himmelblaue oder grüne, glasglänzende Tafeln; rhombisch-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis a:b:c = 0,4214:1:1,0200; isomorph mit $MoO_2F_2 \cdot 2NH_4F$.

$3MoOF_3 \cdot 5NH_4F \cdot H_2O$ entsteht durch Umkristallisieren des ersten aus warmer Flußsäure; himmelblaue Nadeln, hexagonal, isomorph mit $3MoO_2F_2 \cdot 5NH_4F \cdot H_2O$; das Salz wird von Wasser zersetzt[139, 152]).

Kupfersalz $MoOF_3 \cdot CuF_2 \cdot 4H_2O$, blaue zerfließliche, sechseckige Blättchen, monoklin, Achsenverhältnis a:b:c = 1,4745:1:1,0929, Neigungswinkel $\beta = 85^0 43'$, isomorph mit $MoO_2F_2 \cdot CuF_2 \cdot 4H_2O$; sie werden von Wasser unter Abscheidung von Kupfer zersetzt; beim Umkristallisieren aus Flußsäure bleiben sie unverändert[171]).

Zinksalz $MoOF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 6H_2O$, blaue, glasglänzende, zerfließliche Kristalle, rhomboedrisch, Achsenverhältnis a:c = 1:0,5136, isomorph mit $MoO_2F_2 \cdot ZnF_2 \cdot 6H_2O$[171]).

Thallosalz $MoOF_3 \cdot 2TlF$, dunkelgrün gelbstichige, glas- bis diamantglänzende Kristalle, rhombisch-bipyramidal, Achsenverhältnis a:b:c = 0,4329:1:1,0295; Zersetzung beginnt bei 240°[183]).

Chloride von Mo^V.

Außer dem Molybdänpentachlorid und einigen Oxychloriden von zweifelhaftem Charakter ist eine größere Anzahl von Doppelsalzen des in freier Form bisher unzugänglichen $MoOCl_3$ vom Typus $2R^ICl \cdot MoOCl_3 \cdot aq$ bekannt.

Molybdänpentachlorid $MoCl_5$ ist nur in wasserfreier Form bekannt; bereits Berzelius und Blomstrand hatten es dargestellt, aber als $MoCl_4$ betrachtet; erst Debray[38]) ermittelte die richtige Zusammensetzung. Zu seiner Darstellung wird oxydfreies Molybdänmetall in möglichst luftfreiem und trockenem Chlor (in einem Glasrohr) schwach erwärmt*), wobei sich — zuerst unter Feuererscheinung — ein dunkelroter Dampf bildet, der sich bei Abkühlung zu einer schwarzen Kristallmasse verdichtet (Berzelius, Kalischer[273])). Abwesenheit von Oxyd sowie trockenes, luftfreies Chlor sind erwünscht, um die Bildung von Oxychloriden zu verhindern. Liechti und Kempe[99]) erhitzten aus diesem Grunde das Metall zuerst in HCl-Gas, wobei dann allerdings alles MoO_3 als leicht flüchtiges $MoO_3 \cdot 2HCl$ entfernt wird, nicht aber die niederen Oxyde. Zu dem gleichen Zwecke wurde wohl von Smith und Burr[189]) empfohlen, dem Molybdänmetall Zuckerkohle beizumischen. Ganz ebenso wie aus dem Metall erhält man das Pentachlorid durch starkes Erhitzen eines Gemisches von MoO_2 und Kohle oder durch schwaches Erhitzen von MoS_2 in Chlor (Blomstrand[49])). Die Anwendung des Oxyds führt nach dem oben Gesagten — besonders bei nicht hinreichend hoher Temperatur**) — leicht zu Oxychloriden, während andererseits das aus MoS_2 sich bildende Schwefelchlorid leicht zu entfernen sein soll. $MoCl_5$ entsteht schließlich auch nach Camboulives[385]) aus MoO_3 und dem Dampf von CCl_4 bei 510° und nach Michael und Murphy[379]) beim Erhitzen von MoO_3 mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf 240° in geschlossenem Rohr oder mit CCl_4 allein bei 280°; bei niedrigeren Temperaturen

*) Hohe Temperatur kann Zerfall von $MoCl_5$ bedingen.
**) Siehe aber Anmerkung *).

entstehen Oxychloride. Dies Verfahren soll leicht zu einem reinen Produkt führen; es ist aber noch nicht nachgeprüft worden.

Molybdänpentachlorid bildet schwarze (grauschwarze, dem Jod ähnliche) Kristalle (Berzelius, Liechti und Kempe); nach Ruff und Eisner[342]) ist es tiefdunkelgrün, fast schwarz; ebenso sind die aus CCl_4 erhaltenen Kristalle Es soll beim Sublimieren in Kohlendioxyd nach Blomstrand bisweilen in sehr feinen, braunen, durchscheinenden Nadeln auftreten. Es schmilzt[88,150,379]) bei 194° und siedet bei 268°. Sein Dampf ist tiefdunkelrot und hat nach Debray[88]) bei 350° auf Luft bezogen die Dichte 9,40 bis 9,53 (theoretisch 9,47). In geschmolzenem Zustand leitet es den elektrischen Strom nicht[150]). In Chlor sowie in Kohlendioxyd kann es ohne Zerfall destilliert werden; bei stark erhöhter Temperatur tritt teilweiser Zerfall — unter Abspaltung von Chlor — ein. An der Luft geht $MoCl_5$ in MoO_2Cl_2 über; durch Feuchtigkeit wird es rasch — unter Entweichen von HCl — blaugrün und zerfließt, wobei die Flüssigkeit nacheinander schwarz, blaugrün, grüngelb, dunkelrot und braun wird. $MoCl_5$ zersetzt sich mit Wasser unter heftiger Wärmeentwicklung, wobei sich zuerst wohl $MoOCl_3$ nach der Gleichung

$$MoCl_5 + H_2O \rightarrow MoOCl_3 + 2\,HCl$$

bildet*). Mit wenig absolutem Alkohol entsteht eine dunkelgrüne Lösung die sich allmählich durch Feuchtigkeit bräunt; eine grüne Lösung erhält man auch mit Äther[99]), dagegen gibt $CHCl_3$ und CCl_4 braune, durch wenig Wasser sich bereits grün färbende Lösungen[273]).

Das molare Leitvermögen bei 18° (μ) einer Anzahl von Lösungen des $MoCl_5$ in organischen Lösungsmitteln (vgl. S. 539) hat Lloyd[407c]) festgestellt:

Lösungsmittel	Methylacetat		Äthylacetat		Aceton	
Farbe der Lösung	grün		grün		olivgrün	
(v = l/Mol)	v	μ	v	μ	v	μ
	2 600	5,1	3 200	1,12	2 925	2,02
	5 200	3,9	6 400	0,91	5 850	1,99
	10 400	3,33	12 800	0,84	11 700	2,36
	20 800	2,91	25 600	0,82	23 400	2,90
	41 600	2,88			46 800	3,43
					103 600	3,75

Lösungsmittel	Benzaldehyd		Pyridin		Glycerin	
Farbe der Lösung	olivgrün		rötlichbraun		rötlichbraun	
(v = l/Mol)	v	μ	v	μ	v	μ
	2 900	2,4	3 150	1,14	2 509	0,92
	5 800	2,15	6 300	1,42	5 018	1,08
	11 600	2,05	12 600	1,79	10 036	1,45
	23 200	1,92	25 200	2,28	20 072	1,95
			50 400	3,12		

*) Über die Einwirkung von Alkalien auf diese Lösung s. S. 544.

Bemerkenswert ist die mehrfach auftretende Abnahme des Leitvermögens mit zunehmender Verdünnung. Die Lösungen von $MoCl_5$ in S_2Cl_2, CCl_4, Nitrobenzol, Nitrotoluol, Äthylbromid, Chinolin und CS_2 sind dunkelrot und haben kein meßbares Leitvermögen.

Salzsäure löst $MoCl_5$ unter starker Erwärmung mit grüner Farbe, HNO_3 farblos (unter Oxydation!) und konzentrierte H_2SO_4 blaugrün. (Über die Natur dieser Lösungen siehe weiter unten.) Über die Einwirkung wasserfreier Flußsäure siehe S. 535. Über $MoCl_5$ als Chlorüberträger siehe Page[127]).

Doppelsalze von $MoCl_5$ mit Metallchloriden sind nicht bekannt, dagegen wurden Verbindungen mit Phosphorchloriden erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf MoO_3 in geschlossenem Rohr. Aus $1\,MoO_3 + 3\,PCl_5$ entsteht nach Piutti[114]) bei 170° die Verbindung $MoCl_5 \cdot POCl_3$ in schwarzgrünen, säulenförmigen Kristallen, die bei 125° bis 127° schmelzen, bei 170° etwa sieden und sich in die Komponenten zersetzen; sie lösen sich in CS_2, dagegen nicht in $CHCl_3$ und Benzol; an der Luft tritt Zersetzung ein. Unter etwas anderen Bedingungen, nämlich aus etwa 5 Molen PCl_5 auf 1 Mol MoO_3 bei 175° in chlorgefülltem Rohr, erhielten Smith und Sargent[190]) die Verbindung $MoCl_5 \cdot PCl_5$, gleichfalls grünlich schwarze, leicht sublimierbare Kristalle, die sich sehr leicht zersetzen.

Bei der Einwirkung von Stickstoffsulfid N_4S_4 auf $MoCl_5$ in Chloroform tritt nach Davis[328]) Vereinigung beider Stoffe zu $MoCl_5 \cdot N_4S_4$, einem dunkelbraunen Niederschlag ein, der sich beim Abfiltrieren unter Zersetzung dunkelblau färbt.

Vielleicht gleichfalls als Abkömmling des $MoCl_5$ ist die Verbindung $Mo_5S_8Cl_9$ zu betrachten, die Smith und Oberholtzer[193]) als rotbraunes, amorphes, luftbeständiges, in Wasser und Alkalilauge unlösliches Sublimat beim Erhitzen von Molybdänmetall in S_2Cl_2-Dampf bei Rotglut erhielten.

Bei Behandlung einer ätherischen $MoCl_5$-Lösung mit trockenem Ammoniak erhielt Braun[299]) einen zuerst braunen, dann olivgrünen, schließlich nach dem Trocknen fleischroten Niederschlag, aus dem in Ammoniakgas bei 550° Ammoniumchlorid fortsublimierte, während eine schwarze Masse der Zusammensetzung $Mo_2O_3(NH_2)_3Cl$ zurückblieb.

Oxychloride von Mo^V. Vom fünfwertigen Molybdän leiten sich theoretisch die Oxychloride $MoOCl_3$ (Molybdänylchlorid) und MoO_2Cl ab. Von der Existenz des letzten ist gar nichts bekannt; vom ersten leitet sich eine umfangreiche Reihe von Doppelsalzen ab, deren Muttersubstanz — $MoOCl_3$ — aber in reiner wasserfreier Form jedenfalls noch nicht isoliert ist. Unter Bedingungen, wo sie entstehen sollte — beim Erhitzen des wasserfreien Salzes $MoOCl_3 \cdot 2\,RbCl$ im Vakuum sowie beim Verdampfen ihrer salzsauren Lösung in einer HCl-Atmosphäre — erhielt Nordenskjöld[261]) an ihrer Stelle ganz andere Produkte, nämlich MoO_2Cl_2 und (vielleicht) $MoCl_4$ im ersten Falle, und beim zweiten Versuch ein schwarzes, amorphes, zum Teil in Wasser lösliches Pulver, das jedenfalls nicht $MoOCl_3$ ist. Von Klason[262]) ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß ein von Blomstrand[49]) zuerst untersuchtes und mit der Formel $Mo_9O_8Cl_{32}$ bezeichnetes Oxychlorid von grüner Farbe in der Tat das $MoOCl_3$ sei, doch hat Nordenskjöld[261]) (im Laboratorium Klasons) bald zeigen können, daß diese Annahme nicht zutrifft; er betrachtet vielmehr jenes grüne Oxychlorid als einen Mischkristall von Mo^VCl_5 und $Mo^{VI}O_2Cl_2$, und ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei

anderen Oxychloriden, die nach den vorhandenen Analysen als Abkömmlinge von Mo^V betrachtet werden können, vorzuliegen (vgl. S. 557).

Von den oben erwähnten Lösungen des Molybdänpentachlorids (S. 537) enthalten nur die mit ganz indifferenten (und wasserfreien!) organischen Flüssigkeiten, wie $CHCl_3$ oder CCl_4, hergestellten $MoCl_5$ in unveränderter Form*); in allen anderen sind nur dessen Zerfallsprodukte vorhanden, die durch Hydrolyse oder Einwirkung der organischen Lösungsmittel entstehen**). Alle grünen Lösungen von $MoCl_5$ enthalten $MoOCl_3$, das aus ihnen leicht in Form seiner Doppelsalze abgeschieden werden kann; werden diese grünen Lösungen mit Wasser verdünnt, so färben sie sich braun und enthalten dann wahrscheinlich $Mo(OH)_5$ in kolloidaler Form. Durch Zusatz von Salzsäure können diese braunen Lösungen wieder in die grünen Lösungen umgewandelt werden. Diese sind nun aber auch leicht ohne Anwendung des immerhin etwas schwer zugänglichen $MoCl_5$ zu erhalten. Berzelius hatte beobachtet, daß Jodwasserstoff salzsaure Molybdänsäurelösungen reduziert; Mauro und Danesi[118]) verfolgten die Reaktion dann quantitativ und fanden, daß auf 1 Mol MoO_3 genau 1 Atom Jod frei gemacht wird; es findet also Reduktion zu Mo^V unter Grünfärbung der Flüssigkeit statt. Sie benutzten diese Reaktion zur jodometrischen Bestimmung des Molybdäns und in der Tat ist sie zu diesem Zweck sehr geeignet[202, 225, 232]). Diese mit Jodwasserstoff bereitete grüne Lösung, die $MoOCl_3$ oder richtiger wohl $\left(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right)H_2$ enthält, liefert nun, wie Klason[262]) und später Nordenskjöld[261]) gezeigt haben, bei Zusatz von Alkalichloriden oder entsprechenden organischen Ammoniumchloriden die Doppelsalze $MoOCl_3 \cdot 2RCl \cdot aq = \left(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right)R_2 \cdot aq$, welche natürlich auch aus den aus $MoCl_5$ bereiteten grünen — salzsauren oder alkoholischen — Lösungen zu gewinnen sind, sowie aus der grünen Flüssigkeit, die bei Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf MoO_3 entsteht.

Für die präparative Darstellung dieser Doppelsalze, z. B. des Ammoniumsalzes, löst man nach Klason und Nordenskjöld 200 g Ammoniummolybdat in 600 ccm rauchender Salzsäure, setzt für je 1 Mol MoO_3 1 Mol HJ zu und entfernt durch Erhitzen das freigemachte Jod, worauf dann das Chlorid des darzustellenden Doppelsalzes im Überschuß zugesetzt und die Flüssigkeit unter Einleiten von HCl in geeigneter Weise konzentriert wird. Dieses wegen der erforderlichen Jodidmengen teure Verfahren soll nach Winkler[371]) durch folgende Arbeitsweise zu ersetzen sein: 150 g Ammoniumparamolybdat werden in einem Gemisch von 580 ccm Salzsäure (Dichte 1,19) und 290 ccm Wasser gelöst und die Lösung allmählich durch 40 g gekörntes Zink reduziert, bis sie dunkelbraun ist; dann setzt man 150 g Ammoniumchlorid zu, kühlt und leitet Chlorwasserstoff ein, wobei die Verbindung auskristallisiert. Sie kann in wenig Wasser gelöst und durch HCl wieder gefällt werden.

Die Doppelsalze des $MoOCl_3$ sind lebhaft grün — gelbgrün bis dunkelgrün — gefärbte, gut kristallisierte Stoffe, die sich meist trocken an der Luft gut halten und sich weder oxydieren noch zerfließen. In Wasser lösen sie sich mehr oder weniger leicht mit brauner Farbe (Farbe der Jodlösungen).

*) Vgl. hierzu die Darstellungsweise nach Michael und Murphy.

**) Ob bei Alkohol und Äther vielleicht nur ein geringer Wassergehalt Hydrolyse bedingt, oder ob die Grünfärbung auch mit absolut wasserfreien Lösungsmitteln eintritt, ist nicht bekannt.

In diesen Lösungen sind die Salze hydrolysiert, so daß 3 Atome Chlorion mit Alkali titriert werden können. Diese hydrolysierten Lösungen sind leicht oxydierbar, wobei Molybdänblau entsteht; wird aber die Hydrolyse durch Zusatz von Salzsäure zurückgedrängt, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß sich die Flüssigkeit wieder intensiv grün färbt, so verschwindet auch die leichte Oxydationsfähigkeit. Aus ihren konzentrierten wässerigen Lösungen lassen sich die Doppelsalze durch Einleiten von Chlorwasserstoff in der ursprünglichen Form wieder gewinnen. Durch Alkohol werden sie unter Abspaltung des Alkalichlorids zersetzt*) (Klason[262]), Nordenskjöld[261]).

Molybdänyl-Kaliumchlorid $\left(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right)K_2 \cdot 2H_2O$, dunkelgrüne, rhombische Prismen, leicht löslich.

Molybdänyl-Rubidiumchlorid $\left(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right)Rb_2$, gelbstichig grüne, rhombische Oktaeder, scheinbar regulär, weniger leicht löslich als das Kaliumsalz.

Molybdänyl-Cäsiumchlorid $\left(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right)Cs_2$, gelblich grüne, rhombische Oktaeder, wenig löslich.

Molybdänyl-Ammoniumchlorid $(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix})(NH_4)_2$**), grasgrüne, wahrscheinlich rhombische Oktaeder, scheinbar regulär; leicht löslich unter schwacher Wärmeentwicklung[261, 262, 274, 371]).

Dem Ammoniumsalz ganz ähnlich in Farbe und Kristallform sind die analogen Verbindungen mit Chloriden substituierter Amine (Methylamin, Äthylamin u. a.)[261]). Diese organischen Doppelsalze werden an der Luft allmählich oxydiert.

Das Pyridiniumsalz $(Mo\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix})(C_5H_5NH)_2$[261, 273]) entsteht auch aus $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ mit konzentrierter HCl (Rosenheim und Koss[325]), Sand und Burger[327])); es bildet grüne Nadeln, die sich in Wasser braun, in Alkohol und Äther grün lösen. Die durch wasserhaltigen Alkohol entstehende Lösung scheidet[327]) alsbald hellkupferrote Kristalle von der Zusammensetzung $Mo(OH)_3Cl_2 \cdot C_5H_5N$ ab (?).

Bromverbindungen von Mo^V.

Das Molybdänpentabromid ist bisher weder wasserfrei noch wasserhaltig dargestellt worden; dagegen kennt man zwei gut charakterisierte Oxybromide, $MoO(OH)Br_2 \cdot 1{,}5H_2O$ und $Mo(OH)Br_4 \cdot 2H_2O$, denen sich zwei Reihen von Doppelsalzen $MoOBr_3 \cdot R^IBr \cdot aq.$ und $MoOBr_3 \cdot 2R^IBr \cdot aq.$ anschließen. Weinland und Knöll[309]), denen die Darstellung dieser Verbindungen gelang, betrachten sie als Bromsubstitutionsprodukte der molybdänigen Säure $Mo(OH)_5$. Aus deren — unbekanntem — Hydrat $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!\gg\!Mo{-}OH$ entsteht durch Substitution von Brom $\begin{matrix}Br_2\\O\end{matrix}\!\!\gg\!Mo{-}OH$ und $\begin{matrix}Br_2\\Br_2\end{matrix}\!\!\gg\!Mo{-}OH$, dibrom-

*) Über die Einwirkung von Alkalien auf die Lösungen der Doppelsalze siehe S. 544.

**) Die Bildung eines braunen Isomeren bei wiederholtem Fällen der Mutterlauge dieses Salzes mit HCl-Gas ist von Winkler[371]) einmal beobachtet worden und bedarf der Bestätigung.

molybdänige Säure und tetrabrommolybdänige Säure, während in analoger Weise sich aus $Mo(OH)_5$ die pentabrommolybdänige Säure $Br_3Mo\langle^{Br_2H}_{OH}$, welche in freier Form unbekannt ist, bildet. Die beiden erwähnten Doppelsalzreihen würden nach dieser Auffassung als Salze der tetra- und pentabrommolybdänigen Säure zu betrachten sein. Da nun aber, wie Klason[261]) ausdrücklich hervorhebt, $Mo(OH)_5$ keinerlei sauren Charakter hat, so liegt eigentlich zu dieser Formulierung kein hinreichender Grund vor, und es erscheint zweckmäßiger, im Anschluß an die Wernersche Schreibweise von Doppelsalzen die Beziehungen zwischen den Oxybromiden und den Doppelsalzen folgendermaßen darzustellen:

$$\left(\begin{matrix} O \\ MoO \\ Br_2 \end{matrix}\right)H + 2HBr \rightarrow \left(\begin{matrix} O \\ MoBr_2 \\ Br_2 \end{matrix}\right)H + H_2O$$

Säure der ersten Doppelsalzreihe

$$\left(Mo\begin{matrix} O \\ Br_4 \end{matrix}\right)H + HBr \rightarrow \left(Mo\begin{matrix} O \\ Br_5 \end{matrix}\right)H_2$$

Säure der zweiten Doppelsalzreihe.

Diese rein schematischen Formeln, bei denen die Funktionen des Wassers unberücksichtigt geblieben sind, bringen zum Ausdruck, daß die beiden bekannten Doppelsalzreihen sich von dem Oxybromid $MoOBr_3$ ableiten, das dem doppelsalzbildenden Chlorid entspricht.

Zur Darstellung der Oxybromide und ihrer Doppelsalze gingen Weinland und Knöll[309]) von dem schwarzbraunen kristallisierten Produkt aus, das durch Einwirkung von wasserfreiem HBr-Gas auf MoO_3 bei etwa 200° entsteht und von Smith und Oberholtzer[178]) als $Mo_2O_3Br_4$ betrachtet wurde, nach Weinland und Knöll aber ein Gemisch der Oxybromide von Mo^V und Mo^{VI} ist. Diese Substanz wird in etwa 50proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung solange erwärmt, bis kein Brom mehr entweicht, worauf ausschließlich fünfwertiges Molybdän darin vorhanden ist. Bei geeigneter Konzentration der Lösung über Schwefelsäure kristallisieren daraus die Oxybromide, während nach Zusatz von Bromiden die erwähnten Doppelsalze auskristallisieren. In den meisten Fällen entsteht unter den angegebenen Bedingungen bei gegebener Basis nur ein Doppelsalz; wo aber von derselben Basis beide Typen erhalten wurden, bildet sich der bromärmere $(MoOBr_4)R$ aus Lösungen mit Molybdänüberschuß (Mo : R = 3 : 1), der bromreichere $(MoOBr_5)R_2$ dagegen entsteht aus Flüssigkeiten, die viel überschüssiges RBr (Mo : R = 1 : 2) enthalten. Diese Massenwirkung zeigt sich schön bei den Pyridinsalzen: $(MoOBr_5)(HPy)_2$ (grün) geht beim Umkristallisieren aus Wasser oder Bromwasserstoffsäure in $(MoOBr_4)HPy$ (rot) über; setzt man aber Pyridiniumbromid zu, so erhält man das Salz unverändert. — Einige dieser Doppelsalze erhielten Rosenheim und Koss[325]) auch durch Einwirkung von HBr auf $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot Py_2$ und $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot Chi_2$.

Sowohl die Oxybromide wie ihre Doppelsalze sind gut kristallisiert; sie sind zum Teil luftbeständig, zum Teil zerfließlich; alle lösen sich in Wasser mit braunroter Farbe zu sauren Flüssigkeiten, die mit Ammoniak rostbraunes $Mo(OH)_5$ liefern; diese Reaktion sowie der mit Permanganat bestimmte Reduktionswert beweisen, daß die Salze dem Mo^V angehören. Die Farbe ist zum Teil grün bis braun, zum Teil intensiv rot; auffälligerweise aber zeigen

auch verschiedene Salze analoger Zusammensetzung diese Farbunterschiede, die auch nicht mit dem Wassergehalt der Verbindungen in gesetzmäßigem Zusammenhang zu stehen scheint.

Oxybromide von Mo^V (Weinland und Knöll[309]).

$MoO(OH)Br_2 \cdot 1{,}5H_2O$ kristallisiert aus der erwähnten Lösung, wenn diese bei etwa 30° über Natronkalk verdunstet, wobei ihr HBr entzogen wird, in dunkelbraunen, flachen, sehr hygroskopischen Prismen.

Beim Einengen über Schwefelsäure liefert dieselbe Lösung $Mo(OH)Br_4 \cdot 2H_2O = (MoOBr_4)H \cdot 2H_2O$ in grünen, sehr hygroskopischen Nadeln.

Doppelsalze:

1. Typus $(MoOBr_4)R^I$ aq. (meist wasserhaltig).

Lithiumsalz $(MoOBr_4)Li \cdot 4H_2O$, dunkelrote, im auffallenden Licht schwarze, sehr hygroskopische Nadeln.

Kaliumsalz $(MoOBr_4)K \cdot 2H_2O$, olivengrüne Säulen.

Calciumsalz $(MoOBr_4)_2Ca \cdot 7H_2O$, rote vierseitige Tafeln.

Pyridiniumsalz $(MoOBr_4)HPy$, wasserfrei, flache, rote, luftbeständige Nadeln, die aus Wasser umkristallisiert werden können; auch mit 1 Mol H_2O[325]).

Chinoliniumsalz $(MoOBr_4)HChi \cdot 2H_2O$, luftbeständige rote Nadeln.

2. Typus $(MoOBr_5)R^I_2$ (meist wasserfrei).

Kaliumsalz $(MoOBr_5)K_2$, schwarze, in der Durchsicht dunkelrote, große, vielflächige Kristalle (hexagonale Säulen oder Rhomboeder?), mäßig hygroskopisch.

Rubidiumsalz $(MoOBr_5)Rb_2$, rhombische Pyramiden, die in der Durchsicht teils dunkelrot, teils gelbgrün sind; mäßig hygroskopisch.

Cäsiumsalz $(MoOBr_5)Cs_2$, schwarz glänzende, in der Durchsicht granatrote Oktaeder, mäßig hygroskopisch.

Ammoniumsalz $(MoOBr_5)(NH_4)_2$, rotbraune, oktaedrische Kristalle, mäßig hygroskopisch.

Magnesiumsalz $(MoOBr_5)Mg \cdot 7H_2O$, olivengrüne oktaedrische Kristalle oder sechsseitige Säulen mit Pyramiden; sehr hygroskopisch.

Pyridiniumsalz $(MoOBr_5)(HPy)_2$, flache grüne Nadeln, luftbeständig, geht bei vorsichtigem Erhitzen in $(MoOBr_4)HPy$ über unter Abspaltung von PyHBr. Nach Rosenheim und Koss[325]) enthält das lufttrockene Salz $3H_2O$ und geht an der Luft sowie beim Umkristallisieren aus Wasser in $(MoOBr_4)HPy$ (rot) über.

Chinoliniumsalz $(MoOBr_5)(HChi)_2 \cdot 2H_2O$, olivengrüne Nadeln, ziemlich luftbeständig; auch mit 1 Mol H_2O in rotbraunen Nadeln[325]).

Cyanverbindungen von Mo^V sind in fester Form noch nicht isoliert worden; sie entstehen nach Olsson[411]) bei vollständiger Oxydation der komplexen Cyanide von Mo^{IV} (s. S. 530) mit Permanganat, werden also selbst von diesem nicht zu Mo^{VI} oxydiert, ganz ähnlich wie die komplexen Wolframcyanide $R_3W(CN)_8 \cdot aq$, die isoliert und analysiert werden konnten. Bei der Behandlung einer Lösung von $K_4Mo(CN)_8$ mit $KMnO_4$ (bis zur Rotfärbung) fällt auf Zusatz von Silbernitrat ein rotbrauner Niederschlag aus, der mit Kaliumchloridlösung eine neutrale gelbe Flüssigkeit liefert, die durch $KMnO_4$ sofort gerötet wird, so daß also in ihr Mo^{IV} nicht mehr vorhanden ist. Beim

Eindunsten zersetzt sich diese Lösung unter Abscheidung von MoO_3 und Rückbildung von $K_4Mo^{IV}(CN)_8$; sie gibt mit $Cu^{\cdot\cdot}$ grüne, fettglänzende Kristalle, mit $Cd^{\cdot\cdot}$ einen gelbweißen kristallinischen Niederschlag. Es ist anzunehmen, daß in der gelben Lösung $K_3Mo^V(CN)_8$ vorhanden ist.

Rhodanverbindungen von Mo^V.

Braun[74]) beobachtete zuerst, daß eine alkalirhodanidhaltige mineralsaure Molybdäntrioxydlösung sich bei Zusatz eines Reduktionsmittels tief rot färbt. Beim Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Äther geht die färbende Substanz fast quantitativ in diesen über, und da die Färbung sehr intensiv ist, so kann sie als empfindliche Reaktion auf Molybdän dienen*). Braun nahm an, daß sie durch Bildung einer Rhodanverbindung von Mo^{III} oder Mo^{IV} bedingt wäre. Dieser Auffassung schlossen sich andere an[76, 191]).

Bei Versuchen von Kalischer[273]), die auf Rosenheims Veranlassung ausgeführt wurden, zeigte sich nun, daß zur Bildung der tiefroten Rhodanverbindung der Zusatz eines Reduktionsmittels gar nicht erforderlich ist; sie entsteht vielmehr auch beim Erhitzen saurer Molybdatlösungen mit Rhodaniden oder beim Kochen von Molybdäntrioxyd mit Rhodanwasserstoffsäure ohne weiteres, indem diese selbst als Reduktionsmittel wirkt. Kalischer gelang es auch zuerst, aus derartigen Flüssigkeiten den färbenden Bestandteil — ein Molybdänoxyrhodanid — in Form seines Pyridiniumdoppelsalzes zu isolieren. Daß diese Verbindung sich vom Mo^V ableite, folgerte er aus der — nicht ganz richtig erkannten — Zusammensetzung, sowie daraus, daß sie auch sehr leicht aus $MoCl_5$ zu erhalten ist.

Als Sand und Burger[311]) eine elektrolytisch unvollständig reduzierte rhodanidhaltige Molybdatlösung (S. 517) mit Äther ausschüttelten und die rote Ätherlösung mit Pyridin behandelten, erhielten sie braunrote, diamantglänzende Kristalle, die sie zuerst irrtümlich als ein Salz von Mo^{IV} betrachteten, später aber[327]) zutreffend als $Mo^V(OH)_2(CNS)_3 \cdot Py_2$ erkannten. — Vorher aber bereits hatten Rosenheim und Koss[325]), anknüpfend an Kalischers Versuche, dieselbe Verbindung sowie andere ähnliche eingehend beschrieben und den Nachweis geführt, daß diese roten Oxyrhodanide sich von Mo^V ableiten, worauf nicht nur ihre Zusammensetzung deutet, sondern auch ihre engen Beziehungen zu den Oxychloriden und Oxybromiden von Mo^V.

Zur Darstellung der festen Oxyrhodanverbindungen von Mo^V geht man von der tief purpurroten Lösung aus, die man nach Rosenheim und Koss[325]) durch längeres Kochen von überschüssigem Molybdäntrioxyd mit 10proz. Rhodanwasserstoffsäure unter Rückfluß und Filtration des Ungelösten erhält. (Eine ähnliche, aber durch Fremdstoffe verunreinigte Lösung entsteht bei unvollständiger elektrolytischer Reduktion salzsaurer Molybdat-Rhodanidlösungen nach Sand und Burger; da die elektrolytisch reduzierten Flüssigkeiten auch andere Wertigkeitsstufen des Molybdäns enthalten, ist ihre Anwendung hier weniger zweckmäßig.) Diese Lösung ergibt beim Eintrocknen einen schwarzen, grünglänzenden, amorphen, sehr hygroskopischen Rückstand, der etwas wechselnde Zusammensetzung zeigt, in der Hauptsache aber wohl $Mo^V(OH)_2(CNS)_3$ enthält. Bei Behandlung mit Äther gibt die ursprüngliche Lösung fast ihren ganzen Gehalt an färbender Substanz an diesen ab. Wird nun die wässerige

*) Über die genaueren Bedingungen zur Ausführung dieser Reaktion vgl. Kedesdy[407a]).

Molybdänoxyrhodanidlösung oder ihr Ätherauszug mit Pyridin oder Chinolin vorsichtig versetzt, so daß schließlich noch saure Reaktion bestehen bleibt, so erhält man ein schwarzrotes Öl, das entweder von selbst oder beim Kochen mit Alkohol in Kristalle übergeht; auch die über dem Öl stehende wässerige Lösung scheidet noch Kristalle aus. Die so entstehenden Stoffe sind $Mo^{V}(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ und $Mo^{V}(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_9H_7N)_2$, also Additionsprodukte der organischen Basen an Molybdänoxyrhodanid, die sich leicht in Doppelsalze umwandeln lassen.

Es ist bisher nicht gelungen andere als Oxyrhodanide des fünfwertigen Molybdäns zu isolieren, wie ja auch alle aus Wasser entstehenden Halogenverbindungen von Mo^{V} Oxysalze sind.

Die Pyridinverbindung $Mo^{V}(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ bildet schwarze oder braunrote Nadeln, die unscharf bei 180° unter Zersetzung schmelzen; sie ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton[273, 325, 327]). Das molare Leitvermögen bei 25° ist bei Verdünnung von 700,8 l/Mol $\mu_{25°} = 564$, bei 2803 l/Mol $\mu_{25°} = 613$[327]). Diese Verbindung geht durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure leicht in das grüne Pyridindoppelsalz des Oxychlorides $[MoOCl_5](C_5H_5NH)_2$ (s. S. 540) über, aus dem sie sich durch Ammoniumrhodanid regenerieren läßt[325, 327]); Bromwasserstoffsäure verwandelt sie in die S. 542 beschriebenen Pyridiniumoxybromide von Mo^{V}, Jodwasserstoff soll dagegen[325]) Verbindungen von Mo^{IV} liefern, was aber noch zweifelhaft erscheint. Von Wichtigkeit ist die Reaktion von Molybdänoxyrhodanid-Pyridin mit Kaliumcyanid, welche zu den gelben und roten komplexen Molybdäncyaniden führt (s. S. 529). Bei Behandlung von $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot Py_2$ mit Alkalien scheidet sich braunes $Mo(OH)_5$ ab; löst man die Verbindung in Rhodanwasserstoffsäure, so entsteht das Doppelsalz $[Mo(OH)_2(CNS)_5](C_5H_5NH)_2$ in schwarzen, glänzenden, rhombischen Kristallen, die sich in Alkohol und Chloroform mit dunkelroter Farbe lösen, von Wasser aber zersetzt werden[325]).

Die Chinolinverbindung $Mo(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_9H_7N)_2$ entsteht genau wie das analoge Pyridinadditionsprodukt und kristallisiert aus Alkohol in dunkelbraunroten Nadeln. Diese gehen durch Bromwasserstoffsäure in das Doppelsalz $[Mo(OH)_2Br_5](C_9H_7NH)_2$ über[325]).

Hydroxyde von Mo^{V}.

Die in der älteren Literatur als Hydroxyde des vierwertigen Molybdäns beschriebenen Stoffe sind aller Wahrscheinlichkeit nach durchweg nichts anderes gewesen als das später von Klason[262]) dargestellte Hydroxyd des fünfwertigen Molybdäns, das er als Molybdänylhydrat — $MoO(OH)_3$ — bezeichnete und das auch Molybdänpentahydroxyd genannt werden darf, wenn man auf den bei derartigen Stoffen veränderlichen Wassergehalt keine Rücksicht nimmt.

Zur Darstellung von $MoO(OH)_3$ wird nach Klason das grüne $(NH_4)_2Mo^{V}OCl_5$ in reichlich Wasser gelöst und die Lösung unter starkem Rühren vorsichtig mit einer verdünnten Lösung von 3 Molen Ammoniak auf 1 Mol des Salzes versetzt. Die Fällung kann auch durch Natriumacetat bei schwacher Wärme erfolgen. Nach Auswaschen und Trocknen über P_2O_5 hat das gefällte Hydroxyd die Zusammensetzung $MoO(OH)_3$, doch enthält das Produkt etwas NH_4Cl und auch MoO_3. Wird ein Überschuß von Ammoniak

oder Alkalien angewandt, so erfolgt die Fällung des Molybdänylhydroxyds nicht vollständig; es tritt vielmehr dann, wie schon Debray[88]) an Lösungen von $MoCl_5$ beobachtete, eine teilweise Zersetzung unter Bildung von Molybdat ein, entweder infolge erhöhter Oxydierbarkeit in Gegenwart von Alkalien oder aber durch freiwilligen Zerfall des $MoO(OH)_3$ in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe.

Das Molybdänylhydroxyd $MoO(OH)_3$ ist etwas heller als gefälltes Ferrihydroxyd. In reinem Wasser löst es sich (kolloid, s. u. sowie S. 688) (etwa 2 g in 1 l); auch Ammoniak zeigt geringes Lösungsvermögen, nicht dagegen Alkalilaugen. Lösungen der Carbonate der Alkalien und des Ammoniaks lösen das Hydroxyd reichlich; es fällt beim Kochen der Lösungen aber wenigstens zum Teil wieder aus. In salmiakhaltigem Wasser ist es völlig unlöslich. $MoO(OH)_3$, welches keinerlei saure Eigenschaften zeigt, löst sich in Salzsäure zu $MoOCl_3$ (Klason[262])).

Vergleicht man nun diese Charakteristik mit den Angaben der älteren Literatur über die Hydroxyde des vierwertigen Molybdäns (sog. Molybdänbioxydhydrate), so kommt man zu dem bereits oben angedeuteten Schluß, daß alle diese Stoffe nichts anderes als Klasons Molybdänylhydroxyd in mehr oder weniger reiner Form waren. Dies trifft ohne Zweifel zu auf die als $MoO_2 \cdot H_2O$ und $MoO_2 \cdot 2H_2O$ bezeichneten Hydroxyde, die Péchard[191]) und Gibbs[203]) durch Alkalien aus den durch Jodwasserstoff reduzierten salzsauren Molybdatlösungen ausfällten, da ja durch HJ eine Reduktion über Mo^V hinaus nicht stattfindet. Aber auch die Produkte, die Péchard[179, 191]) aus elektrolytisch reduzierten sauren Molybdatlösungen und Berzelius aus einer durch Molybdän reduzierten salzsauren MoO_3-Lösung durch Ammoniak erhielten, zeigen nach den Angaben dieser Autoren keinerlei bemerkenswerte Unterschiede gegenüber Klasons Hydroxyd. Insbesondere Berzelius' Angaben lassen noch eine wichtige Eigenschaft des Molybdänpentahydroxyds erkennen: seine Neigung zur Kolloidbildung. Es löst sich in reinem Wasser mit gelber bis roter Farbe, wird aber durch Ammoniumchlorid und andere Salze wieder ausgefällt. Die rein wässerige Lösung gelatiniert im geschlossenen Gefäß nach längerer Zeit ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren*); beim Verdunsten an der Luft gelatiniert sie ebenfalls und trocknet dann zu einem braunschwarzen Hydroxyd ein.

Ein anderes Hydroxyd von Mo^V scheinen Smith und Oberholtzer[178]) erhalten zu haben, als sie Molybdäntrioxyd lange Zeit bei 105^0 bis 120^0 in trockenem Jodwasserstoff erhitzten. Bei dieser Reaktion entweicht Jod, was auf Reduktion hindeutet, und es entsteht ein violettblaues, an der Luft unveränderliches Produkt der Zusammensetzung $Mo_2O_5 \cdot 1{,}5H_2O$, das sein Wasser erst bei Rotglut völlig verliert.

Dimolybdänpentoxyd Mo_2O_5 erhielt Klason[262]), als er das Molybdänylhydroxyd $MoO(OH)_3$ vorsichtig im Kohlendioxydstrom erhitzte. (Nach Berzelius[20]) entsteht beim Glühen von Molybdänylhydroxyd in der Luftleere das Molybdändioxyd.) Mo_2O_5 ist ein violett-schwarzes Pulver, das sich in HCl und H_2SO_4 löst, aber um so schwieriger, je höher die Darstellungstemperatur war (vgl. auch[138])). Smith und Oberholtzer[178]) erhielten durch

*) Eine genauere Untersuchung dieser Lösung vom Standpunkt der Kolloidchemie ist von Freundlich und Leonhardt[433]) ausgeführt worden. (Auch diese Autoren sprechen noch von Molybdändioxydhydrat.) Vgl. S. 689.

Entwässern von $Mo_2O_5 \cdot 1{,}5H_2O$ bei Rotglut ein braunes Produkt der Zusammensetzung Mo_2O_5; ob es mit dem Klasonschen identisch ist, läßt sich nicht entscheiden.

Die Darstellung von Mo_2O_5 durch Reduktion von MoO_3 bei erhöhter Temperatur (unter Ausschluß von Wasser) scheint nicht möglich zu sein. Berlin[26]) erhielt beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Ammoniumparamolybdat mit 2 Teilen MoO_3 in geschlossenem Tiegel — also durch Reduktion mit Ammoniak — ein Produkt, das nach Entfernung überschüssiger Molybdänsäure durch Behandlung mit Ammoniak die Zusammensetzung Mo_3O_8 ($= MoO_{2,66}$) zeigte. Muthmann[138]) dagegen stellte für ein in der gleichen Weise gewonnenes, aber noch mit Salzsäure ausgewaschenes Präparat die Formel Mo_5O_{12} ($= MoO_{2,4}$) auf. Durch Zusammenschmelzen von 4 Teilen MoO_3 mit 1 Teil KJ unter Luftabschluß erhielt Schultze[115, 116]) ein Oxyd Mo_4O_{11} ($= MoO_{2,75}$), und das durch Elektrolyse von geschmolzenem Molybdäntrioxyd an der Kathode abgeschiedene Produkt hat die Zusammensetzung Mo_3O_8 ($= MoO_{2,66}$). Wenngleich nun diese Stoffe analytisch betrachtet dem Mo_2O_5 nahe zu stehen scheinen, so darf man sie doch nicht mit diesem identifizieren, denn sorgfältige und augenscheinlich zuverlässige Untersuchungen von Guichard[266]) haben gezeigt, daß sowohl nach der Arbeitsweise von Berlin-Muthmann wie durch Elektrolyse nach Buff-Wöhler bei ausreichender Reinigung der Präparate ausschließlich das Molybdändioxyd entsteht, dem die beschriebenen Stoffe auch äußerlich sehr ähnlich sind; und ferner konnte bei der Reduktion von MoO_3 durch Wasserstoff niemals ein einheitliches Oxyd zwischen MoO_3 und MoO_2 oder zwischen diesem und dem Metall aufgefunden werden. Diese Erfahrungen lassen auch die Einheitlichkeit des von Klason beschriebenen Mo_2O_5 etwas zweifelhaft erscheinen.

Entgegen der ausdrücklichen Angabe Klasons, daß $Mo(OH)_5$ keinerlei saure Eigenschaften besitze, glauben Mawrow und Nikolow[438]) salzartige Verbindungen dieses Oxydes aufgefunden zu haben; sie erhielten nämlich bei Einwirkung von Alkalien auf die Komplexverbindung $2Mo_2O_5 \cdot MoO_3 \cdot 6H_3PO_2 \cdot 3H_2O$ gelbrote, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Stoffe, die sie als $NH_4Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$, $NaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ und $BaMo_2O_5 \cdot 3H_2O$ formulieren; die beiden letzten sollen durch Entwässern in $NaMo_2O_5$ und $BaMo_2O_5$ übergehen. Wenn es sich hier wirklich um Alkalisalze des Mo_2O_5 handeln sollte, so ist jedenfalls die Formulierung unzutreffend, denn $NaMo_2O_5$ und $BaMo_2O_5$ können nicht Abkömmlinge von Mo^V sein; immerhin wäre diese Beobachtung der Nachprüfung wert.

Dimolybdänpentasulfid. Wird eine mit mehr als 20 Proz. Schwefelsäure versetzte Ammoniumparamolybdatlösung mit Zink reduziert, bis sie weinrot gefärbt ist, und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, so fällt nach Versuchen von Mawrow und Nikolow[416]) ein braunschwarzer Niederschlag aus, der nach Auswaschen, Ausziehen mit CS_2 und Trocknen bei etwa 70° dunkelbraun wird und dann die Zusammensetzung $Mo_2S_5 \cdot 3H_2O$ besitzt. Diese Verbindung ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich aber in Alkali- und Ammoniumhydroxyd sowie in deren Sulfiden. Konzentrierte Salzsäure gibt eine grüne Lösung. Beim vorsichtigen Erhitzen von $Mo_2S_5 \cdot 3H_2O$ im CO_2-Strom bleibt wasserfreies Mo_2S_5 — ein braunschwarzes Pulver — zurück, das durch Wasserstoff leicht zu MoS_2 reduziert wird. Wenn man aber $Mo_2S_5 \cdot 3H_2O$ im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt, so wird — fast ohne Gewichtsänderung — das Wasser durch H_2S ersetzt unter Bildung einer braunschwarzen

Verbindung $2Mo_2S_5 \cdot 3H_2S$, die sich in Wasser und Salzsäure nicht löst, von Alkalihydroxyden und -sulfiden zersetzt wird. Eine Nachprüfung dieser Angaben erscheint wünschenswert.

Sulfat von Mo^V $Mo_2O_3(SO_4)_2$. Dieses basische Molybdänsulfat bildet sich als Niederschlag olivengrüner Nadeln beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende schwefelsaure Lösung von Molybdäntrioxyd. Es löst sich sehr langsam in Wasser, ist aber hygroskopisch. Die unter Ausschluß von Luft hergestellte Lösung ist braun; sie färbt sich an der Luft erst grün, dann blau und scheidet hierauf blaues Oxyd aus. Oxydationsmittel entfärben die Lösung (Bailhache[263]).

Ameisensäureverbindungen von Mo^V in Form von Doppelsalzen entstehen nach Barbieri[445]), wenn $Mo(OH)_5$ in Ameisensäure gelöst und die Lösung unter Zusatz eines entsprechenden Alkalisalzes konzentriert wird.

Molybdyl-Ammoniumformiat $(MoO_2)_2(HCO_2)_5(NH_4)_3$, orangerote, sechsseitige, in Wasser lösliche Tafeln, zeigt die bekannten Reaktionen von Mo^V.

Molybdyl-Kaliumformiat $(MoO_2)_2(HCO_2)_5K_3$, rosenrote Nadeln.

Oxalsäureverbindungen von Mo^V. Ein normales Oxalat von Mo^V ist begreiflicherweise nicht bekannt; aber auch die den Molybdänylhalogeniden entsprechenden Oxalate sind bisher nicht erhalten worden.

Dagegen gelang es Bailhache[284, 312]), einige oxalsäurearme Komplexsalze des Oxydes Mo_2O_5 herzustellen, die er als „Oxalomolybdite" auffaßt. Sie enthalten auf 1 Atom Mo nur einen Oxalsäurerest, leiten sich somit vom Typus $Mo^VO_2(C_2O_4R)$ ab und entsprechen so in der Zusammensetzung dem oben beschriebenen Sulfat, aus dem sie auch zuerst dargestellt wurden. Wird nämlich eine Lösung von 1 Mol dieses Sulfates mit 2 Molen Oxalsäure versetzt und in der Siedehitze die Schwefelsäure durch $Ba(OH)_2$ in berechneter Menge entfernt, so liefert die Flüssigkeit nach Zusatz von 1 Mol K_2CO_3, Konzentrieren und Erkalten rote Kristalle eines Molybdän-Kalium-oxyoxalates. In ganz ähnlicher Weise sind auch die analogen Salze von Ammonium und Barium darstellbar.

Einfacher kommt man zu diesen Verbindungen in der folgenden Weise: Eine Lösung von 100 g Ammoniummolybdat in 200 ccm Wasser wird in 400 ccm Chlorwasserstoffsäure gegossen und diese Flüssigkeit nach Zusatz von 25 bis 30 g rotem Phosphor im Kohlendioxydstrom $^1/_2$ Stunde gekocht, wobei sie sich erst grün, dann gelb, schließlich dunkelbraun färbt; nach dem Filtrieren fügt man eine Lösung von 85 g Ammoniumoxalat hinzu, verdünnt auf 6 l und gibt noch eine Lösung von 75 g Bariumchlorid in 6 l Wasser zu. Es kristallisiert dann Molybdän-Barium-oxyoxalat (Bariumoxalomolybdit) aus, das durch Kochen mit Kaliumsulfatlösung eine Flüssigkeit ergibt, aus der sich das analoge Kaliumsalz bei hinreichender Konzentration abscheidet. Die bisher erhaltenen Salze sind wasserhaltige Derivate des Typus $Mo^VO_2(C_2O_4R^I)$.

Kalium-Molybdänoxyoxalat $Mo_2O(OH)_6(C_2O_4K)_2 \cdot 2H_2O$ bildet rote Kristalle von etwas wechselndem Kristallwassergehalt; beim Trocknen im Vakuum färben sie sich gelb, und das Salz hat dann die Zusammensetzung $Mo(OH)_4(C_2O_4K)$. Dasselbe gelbe Salz kann auch aus verdünnten Lösungen in gelben feinen Kristallen erhalten werden, deren Lösungen wieder rotes Salz liefern. Durch Salzsäure und Ammoniumchlorid läßt sich dieses leicht in Klasons $MoOCl_3 \cdot 2(NH_4Cl)$ überführen. Die Reaktionen des Kalium-Molybdänoxyoxalates entsprechen auch denen des grünen Chlorides[284, 312]).

Ammonium-Molybdänoxyoxalat $Mo_2O(OH)_6(C_2O_4NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ kann ganz wie das entsprechende Kaliumsalz in roten Kristallen hergestellt werden; wie dieses verliert es leicht Wasser unter Gelbfärbung, wobei $Mo(OH)_4(C_2O_4NH_4)$ entsteht[284, 312]).

Barium-Molybdänoxyoxalat $Mo_2(OH)_8(C_2O_4)_2Ba \cdot H_2O$ wird in der oben beschriebenen Weise sowie durch Doppelzersetzung aus den entsprechenden Alkalisalzen oder aus grünem $(NH_4Cl)_2 \cdot MoOCl_3$ mit Oxalsäure und Bariumchlorid erhalten; der Wassergehalt der roten Kristalle ist wechselnd, ihre Löslichkeit ist gering; vielleicht existieren auch hier verschiedene Hydrate[284, 312]).

Später hat dann Barbieri[445]) noch andere Doppeloxalate von Mo^V erhalten. Beim Eindampfen einer Lösung von $Mo(OH)_5$ in Oxalsäure unter Zusatz von Kaliumoxalat scheidet sich ein zimmetfarbiges Kristallpulver von Molybdyl-Kaliumoxalat $(MoO_2)_2C_2O_4 \cdot 2K_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ aus, das sich in Wasser unter Zersetzung löst, und in ganz entsprechender Weise wird das Ammoniumsalz $(MoO_2)_2C_2O_4 \cdot 2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ erhalten; die aufgelöste Formel dieser Verbindungen ist

$$\left[\begin{matrix} O_2 \\ Mo_2(OH)_4 \\ (C_2O_4)_3 \end{matrix}\right] R^I_4$$

Verbindungen des sechswertigen Molybdäns.

Die Verbindungen des sechswertigen Molybdäns übertreffen alle übrigen an Beständigkeit; sie sind auch praktisch und nach der Zahl ihrer Vertreter die wichtigsten bei diesem Element. Dies gilt insbesondere von dem Molybdäntrioxyd und seinen Salzen, den verschiedenen Molybdaten; daneben sind von mehr theoretischem Interesse die Halogenide, Oxyhalogenide und ihre Mischsalze, sowie das Sulfid und seine Salze.

Eine besondere Stellung unter den Verbindungen von Mo^{VI} nimmt die große Klasse seiner Heteropolysäuren ein, die in einem besonderen Kapitel dieses Bandes behandelt werden.

Bei der technischen Verarbeitung natürlicher Molybdänerze erhält man ausschließlich MoO_3 oder Molybdate. Wie diese in die anderen Wertigkeitsstufen übergeführt werden, ist z. T. bei diesen erörtert worden und wird z. T. bei der allgemeinen Charakteristik der Molybdate besprochen werden. Die Überführung der niedrigen Wertigkeitsstufen in Mo^{VI} erfolgt, wenn man von einigen stabilen Komplexen absieht, meist schon durch den Luftsauerstoff, sicher durch alle ausgesprochenen Oxydationsmittel. Irgendwelche Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Mo^{VI} und seinen niederen Oxydationsstufen sind nicht bekannt.

Mo^{VI} hat einen vorwiegend elektronegativen Charakter, dies zeigt sich nicht nur in der ausgesprochenen Säurenatur des Oxydes und Sulfides, sondern auch darin, daß die Halogenide leicht in stabile halogenhaltige Anionen übergehen.

Halogenverbindungen von Mo^{VI}.

Beim sechswertigen Molybdän treten die Halogenverbindungen mehr in den Vordergrund als beim Chrom, in Übereinstimmung damit, daß der saure Charakter des Oxydes CrO_3 stärker entwickelt ist als bei MoO_3. Sehr deut-

lich zeigen sich bei diesen Stoffen die Abstufungen der Affinität der Halogene. Fluor liefert MoF_6 neben verschiedenen Oxyfluoriden; das Chlor vermag ein 6-Chlorid nicht mehr zu bilden, gibt aber eine größere Anzahl recht beständiger Oxychloride. Mit Brom liefert Mo^{VI} nur noch einige wenig stabile Oxybromide, und Jodide oder Oxyjodide von Mo^{VI} sind überhaupt nicht bekannt.

Berücksichtigt man die saure Natur des Molybdäntrioxyds, so kann man die erwähnten Halogenverbindungen auch als Substitutionsprodukte der Säure H_2MoO_4 betrachten, und diese Auffassung gewinnt an Wert durch die Existenz einer ziemlich großen Anzahl von fluor-, chlor- und bromhaltigen, salzartigen Verbindungen, die sich als Salze eben jener halogensubstituierten Molybdänsäuren darstellen; sie werden später als Fluor-, Chlor-, Brom-oxymolybdate im einzelnen besprochen werden.

Ein Analogon der Verbindungen MoO_2R_2 ($R = F, Cl, Br$) ist das sogenannte Molybdänsulfat $MoO_2(SO_4)$, das am Schlusse dieses Abschnitts seinen Platz findet.

Fluorverbindungen von Mo^{VI}.

Die Herstellung der einfachen Fluorverbindungen des sechswertigen Molybdäns — MoF_6, $MoOF_4$, MoO_2F_2 — ist erst der neueren Experimentaltechnik gelungen, während die Doppelsalze des Molybdänoxyfluorides — die Salze der Fluormolybdänsäuren — bereits seit sehr langer Zeit bekannt sind. Doppelsalze von MoF_6 sind bisher noch nicht beschrieben.

Molybdänhexafluorid MoF_6 ist aufgefunden und näher untersucht worden von Ruff und Eisner[318, 342, 347]; es bildet sich unmittelbar aus den Elementen, sowie bei Einwirkung von flüssigem Fluorwasserstoff auf $MoCl_5$ (vgl. w. u.). Reines Molybdänpentachlorid reagiert in der Kälte mit flüssigem Fluorwasserstoff nur sehr langsam, etwas besser bei 30 bis 40°; es entsteht jedoch nur sehr wenig MoF_6, die Hauptmenge der Produkte ist chlorhaltig. Diese Reaktion ist so zu deuten, daß ein zunächst gebildetes MoF_5 freiwillig in MoF_6 und ein niederes Molybdänfluorid zerfällt. Weniger reines, sauerstoffhaltiges Molybdänpentachlorid reagiert — im Gegensatz zum reinen — lebhaft mit flüssigem Fluorwasserstoff, wobei das Chlor völlig verdrängt wird; es entsteht dabei jedoch nur wenig oder kein MoF_6, dagegen Molybdänoxyfluoride (s. unten). Auch bei der Einwirkung von Antimonpentafluorid und Brom auf $MoCl_5$ entstehen nur sehr geringe Mengen von MoF_6.

Zur Darstellung dieses Stoffes ist demnach nur die unmittelbare Vereinigung von Molybdän mit Fluor geeignet. Das Fluor wird nach Moissan durch Elektrolyse von flüssigem Fluorwasserstoff unter Zusatz von Kaliumfluorid bei $-30°$ bis $-40°$ hergestellt und in einem Platinrohr über reines, feinpulveriges Molybdän geleitet. Die Reaktion erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, sie wird schließlich durch Erhitzen auf 60° bis 70° beendet. Das Reaktionsprodukt wird in einer dem Platinrohr angeschlossenen, auf $-70°$ gekühlten, trockenen Glasvorlage aufgefangen, die gegen Eindringen von Feuchtigkeit geschützt sein muß. Zur Reinigung wird das rohe Fluorid durch Erwärmen auf 40° in eine zweite auf $-70°$ gekühlte Vorlage im luftleeren Raum destilliert.

Molybdänhexafluorid ist bei niedriger Temperatur eine weichkristallinische Masse; es schmilzt bereits bei $+17°$ und siedet (unter 760 mm Druck) bei

35°. Sein Dampf ist farblos; eine Dampfdichtebestimmung ist noch nicht ausgeführt.

Gegen Feuchtigkeit ist es sehr empfindlich; mit wenig Wasser zersetzt es sich unter Erwärmung und Abscheidung von blauen Molybdänoxyden; in viel Wasser löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die $KMnO_4$ nicht entfärbt. Von alkalischen Flüssigkeiten wird es leicht vollständig absorbiert. Trockene Luft, Chlor, Schwefeldioxyd sind gegen MoF_6 indifferent; Ammoniakgas liefert damit ein braunes Pulver, das sich beim Erhitzen verflüchtigt, an feuchter Luft blau wird und sich in Wasser löst, ohne daß Reduktion erfolgt. Mit $AsCl_3$ reagiert MoF_6 unter schwacher Erwärmung, Gelbfärbung und Abscheidung gelber Kristalle; später wird die Flüssigkeit rotbraun. Rote bis gelbbraune Flüssigkeiten entstehen auch — unter Erwärmung — mit $SbCl_5$, $POCl_3$, PCl_3; die Färbungen sind durch Bildung von $MoCl_5$ bedingt. Die Dämpfe von MoF_6 färben Jod braun, Schwefel orange, Phosphor blau; den Metallen — ausgenommen Platin und Gold — erteilen sie einen mehr oder weniger tiefblauen Überzug, der an der Luft zu einer tiefblauen schmierigen Masse zerfließt. Mit Glas setzt sich MoF_6 rasch unter Bildung von Oxyfluoriden und SiF_4 um; mit Alkalifluoriden liefert es Doppelverbindungen. Alle organischen Stoffe wirken auf MoF_6 reduzierend und färben sich dabei indigoblau; daher kommt es, daß sein ursprünglich farbloser Dampf durch den Staubgehalt der Luft in einen bläulichweißen Nebel verwandelt wird.

Molybdänoxytetrafluorid $MoOF_4$ entsteht in kleinen Mengen bei Behandlung von sauerstoffhaltigem Molybdän mit Fluor; zu seiner Darstellung benutzt man die Umsetzung von flüssigem Fluorwasserstoff mit Molybdänoxytetrachlorid. Von diesem werden 10 bis 30 g in einer Platinretorte gut gekühlt und darüber das Dreifache der berechneten Menge Fluorwasserstoff kondensiert; dann wird langsam, zuerst mit Rückflußkühler, später ohne diesen, bis 100° erwärmt, bis aller Chlorwasserstoff und der freie Fluorwasserstoff entfernt ist; zur Reinigung destilliert man den Rückstand, wobei das Destillat zwischen 190° und 230° (Badtemperatur) aufgefangen wird.

$MoOF_4$ ist ein weißer Stoff vom Schmelzpunkt 97° bis 98°, dem Siedepunkt etwa 180° und der Dichte (bei Zimmertemperatur) 3,001. Es ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft unter Blaufärbung, löst sich aber in Wasser farblos, ebenso in Alkohol, hellgrün in Äther, gelb in Chloroform und ist unlöslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff; mit PCl_3, $POCl_3$, $AsCl_3$ und S_2Cl_2 bildet es unter Erwärmung braune Lösungen, von konzentrierter H_2SO_4 wird es zersetzt. (Ruff u. Eisner[342, 347]).

Molybdändioxydifluorid MoO_2F_2 wurde zuerst von Schulze[115, 116]) bei Einwirkung von MoO_3 auf Fluoride (PbF_2, Kryolith) in der Wärme beobachtet, später eingehend von Ruff und Eisner[342, 347]) untersucht. Zur Darstellung wird über MoO_2Cl_2 in einer gut gekühlten Platinretorte das Fünffache der theoretischen Menge Fluorwasserstoff kondensiert. Die Umsetzung $MoO_2Cl_2 + 2\,HF \rightarrow MoO_2F_2 + 2\,HCl$ vollzieht sich bereits in der Kälte; nach ihrer Beendigung wird die Retorte bis auf 300° erhitzt, während ihr Helm gekühlt wird; dann sublimiert das MoO_2F_2 in den Helm, wo sich auch etwas blaues und hellgrünes Sublimat ansetzt. Diese sind wahrscheinlich durch Feuchtigkeit entstanden und von dem Hauptprodukt leicht zu trennen.

MoO_2F_2 wird durch Sublimation als rein weiße, strahlig kristallinische Masse erhalten; seine Dichte (bei Zimmertemperatur) ist 3,494; es sublimiert

bei etwa 270°. Es ist sehr hygroskopisch, zerfließt an der Luft zu einer grünblauen Masse; in viel Wasser löst es sich farblos, in Methyl- und Äthylalkohol mit schwach blauer Farbe. Äther, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2 lösen nur wenig, Toluol gar nichts. Pyridin, $AsCl_3$, $SiCl_4$, SO_2Cl_2 geben farblose, PCl_3 blaue Lösungen. Beim Erwärmen dieser Flüssigkeiten tritt Reaktion ein unter Gasentwicklung.

Das Molybdändioxydifluorid ist wichtig als Muttersubstanz der verschiedenen fluormolybdänsauren Salze.

Auf ein weiteres Molybdänoxyfluorid, das vielleicht hierher gehört, sei noch hingewiesen; Smith und Oberholtzer[178]) erhielten es aus MoO_3 und HF bei 300° bis 400° und formulierten es als $Mo_2O_3F_4$. Demnach würde es sich von Mo^V ableiten; Bildung und Eigenschaften sprechen aber dafür, daß es ein Derivat von Mo^{VI} ist, und in der Tat wäre auch bei dieser Reaktion ein dem Debrayschen $MoO(OH)_2Cl_2$ analoges Fluorid zu erwarten, da eine Reduktion von MoO_3 durch HF ganz unwahrscheinlich ist. (Vgl. S. 535.)

Fluoroxymolybdate. Berzelius' Versuche, die den Silicofluoriden analogen „Fluormolybdate" darzustellen, führten nicht vollständig zum Ziel; es gelang nur ein teilweiser Ersatz des Sauerstoffs der Molybdate durch Fluor, ganz ähnlich wie bei den Wolframaten. Auch heute noch sind sauerstoffreie Fluormolybdate unbekannt, was bei der großen Empfindlichkeit des MoF_6 gegen Wasser durchaus verständlich erscheint. Der teilweise Austausch des Molybdatsauerstoffs gegen Fluor erfolgt dagegen sehr leicht; er führt zu Verbindungen, die man entweder als Doppelsalze der Molybdänoxyfluoride oder besser atomistisch als Salze fluorierter Molybdänsäuren, als „Fluoroxymolybdate" betrachtet. Rein formal lassen sich durch Ersatz von Hydroxyl oder Sauerstoff im normalen Molybdat durch Fluor die folgenden Verbindungstypen ableiten:

$$O_2 \equiv Mo = (OR)_2$$

1. $O_2 \equiv Mo < \begin{matrix} F \\ OR \end{matrix} = \left[Mo \begin{matrix} O_3 \\ F \end{matrix}\right] R = MoO_3 \cdot RF$
2. $\begin{matrix} F_2 \\ O \end{matrix} \equiv Mo = (OR)_2 = \left[Mo \begin{matrix} O_3 \\ F_2 \end{matrix}\right] R_2 = MoO_3 \cdot 2\,RF$
3. $\begin{matrix} F_2 \\ O \end{matrix} \equiv Mo < \begin{matrix} F \\ OR \end{matrix} = \left[Mo \begin{matrix} O_2 \\ F_3 \end{matrix}\right] R = MoO_2F_2 \cdot RF$
4. $F_4 \equiv Mo = (OR)_2 = \left[Mo \begin{matrix} O_2 \\ F_4 \end{matrix}\right] R_2 = MoO_2F_2 \cdot 2\,RF$
5. $F_4 \equiv Mo < \begin{matrix} F \\ OR \end{matrix} = \left[Mo \begin{matrix} O \\ F_5 \end{matrix}\right] R = MoOF_4 \cdot RF$

Von diesen sind Nr. 2, 3, 4, 5 bekannt; vorherrschend ist der Typus $\left[Mo \begin{matrix} O_2 \\ F_4 \end{matrix}\right] R_2 \cdot aq$; außerdem aber treten noch einige weitere, verwickelter zusammengesetzte Verbindungsformen auf, die sich dem einfachen Schema nicht einreihen lassen, aber auch zu den bekannten Polymolybdaten keinerlei Beziehungen haben.

Die Darstellung der Fluoroxymolybdate erfolgt durch Auflösen von Molybdaten in Flußsäure oder durch Zusatz von Fluoriden zu flußsauren Lösungen des Molybdäntrioxydes.

Fluoroxymolybdate sind durchweg farblos, leicht löslich und gut kristallisierend. Z. T. sind sie unzersetzt aus Wasser umkristallisierbar, z. T. nur

aus Flußsäure. An trockener Luft sind sie meist beständig; werden sie an der Luft erhitzt, so verlieren sie unter Einwirkung von Feuchtigkeit Fluorwasserstoff, und es hinterbleiben schließlich normale oder saure Molybdate; auch beim Erhitzen ihrer Lösungen wird Fluorwasserstoff abgegeben.

Von besonderem Interesse sind die zahlreichen Isomorphiebeziehungen der Fluoroxymolybdate zueinander und zu anderen Metalldoppelfluoriden; hierbei ist allerdings zu bemerken, daß nicht bei allen als „isomorph" bezeichneten Salzen, die echte, durch Mischsalzbildung gekennzeichnete Isomorphie festgestellt ist, sondern vielfach nur Gleichheit des Kristallsystems und Ähnlichkeit der Achsenverhältnisse. Es sind isomorph:

$[MoO_2F_4](NH_4)_2$ und $[MoO_2F_4]Tl_2$ (rhombisch);
$[MoO_2F_4]Zn \cdot 6H_2O$ — $[MoO_2F_4]Cd \cdot 6H_2O$ — $[MoO_2F_4]Co \cdot 6H_2O$ — $[MoO_2F_4]Ni \cdot 6H_2O$ (hexagonal);
$[MoO_2F_3]NH_4$ und $[MoO_2F_3]Tl$ (monoklin).

Ferner sind zahlreiche Glieder der folgenden isomorphen Reihen bekannt:

$[MoO_2F_4]R^I_2$ $[WO_2F_4]R^I_2$ $[Nb^VOF_5]R^I_2$ $[Mo^VOF_5]R^I_2$	($R^I = NH_4, Tl$) rhombisch	$[MoO_2F_4]K_2 \cdot H_2O$ $[WO_2F_4]K_2 \cdot H_2O$ $[Nb^VOF_5]K_2 \cdot H_2O$ $[Mo^VOF_5]K_2 \cdot H_2O$	monoklin
$[MoO_2F_4]Cu \cdot 4H_2O$ $[Mo^VOF_5]Cu \cdot 4H_2O$ $[WO_2F_4]Cu \cdot 4H_2O$ $[Nb^VOF_5]Cu \cdot 4H_2O$ $[X^{IV}F_6]Cu \cdot 4H_2O$ (X^{IV} = Si, Ti, Sn)	monoklin	$[MoO_2F_4]R^{II} \cdot 6H_2O$ $[Mo^VOF_5]R^{II} \cdot 6H_2O$ $[Nb^VOF_5]R^{II} \cdot 6H_2O$ $[X^{IV}F_6]R^{II} \cdot 6H_2O$ (X^{IV} = Si, Ti, Sn)	(R^{II} = Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ni) hexagonal

$[MoO_3F_3](NH_4)_3$ $[WO_3F_3](NH_4)_3$ $[NbOF_6](NH_4)_3$ $[ZrF_7](NH_4)_3$	regulär

(Siehe hierzu weiter die Oxyfluoride von Mo^V (S. 535) und W (S. 774) sowie Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 1.)

Das Natriumsalz des obigen Typus Nr. 4, $MoO_2F_2 \cdot 2NaF \cdot 0{,}5H_2O = [MoO_2F_4]Na_2 \cdot 0{,}5H_2O$ erhielt Delafontaine[86]) bei Behandlung von normalem Natriummolybdat mit wenig überschüssiger Flußsäure und Kristallisation der Flüssigkeit in körnigen Krusten. Beim Erhitzen in geschlossenem Gefäß verliert es nur Wasser; an der Luft geht es beim Glühen zuerst in eine gelbe Schmelze über, die sich (unter der Einwirkung von Feuchtigkeit) in Na_2MoO_4 verwandelt.

Zur Darstellung des entsprechenden Kaliumsalzes $MoO_2F_2 \cdot 2KF \cdot H_2O = [MoO_2F_4]K_2 \cdot H_2O$ löst man MoO_3 in Flußsäure, setzt Kaliumfluorid (Berzelius[9])) oder die berechnete Menge Kaliumhydroxyd zu, wobei die Flüssigkeit aber sauer bleiben muß, und engt ein (Marchetti[209])); ebenso kann man auch Kaliummolybdat direkt in Flußsäure lösen (Berzelius, Delafontaine[86]); Alvisi[197])) erhielt die Verbindung aus Kaliumhydrofluorid und Phosphormolybdänsäure. $MoO_2F_2 \cdot 2KF \cdot H_2O$ kristallisiert in großen, farblosen, glänzenden Blättern oder Schuppen (der Borsäure ähnlich), die monoklin-prismatisch sind, mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}0006 : 1 : 0{,}9994$ und

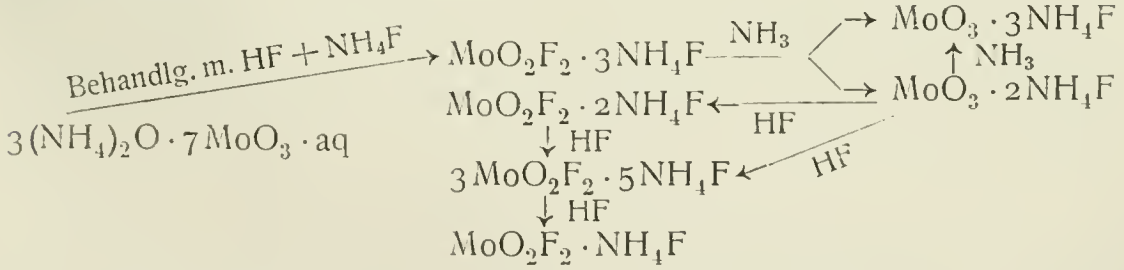
dem Neigungswinkel $\beta = 103^0 29'$ (Scacchi[142])). Isomorphie s. oben. Es verliert bei 50° bis 60° sein Kristallwasser, schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit und geht bei längerem Glühen an der Luft unter Einwirkung von Feuchtigkeit in K_2MoO_4 über; in Wasser ist es reichlich löslich.

Wird dies Salz aus heißer Flußsäure umkristallisiert, so erhält man es wasserfrei in spitzen, seidenglänzenden, an der Basis verwachsenen Prismen[209]).

Ein anderes Kaliumsalz vom Typus Nr. 3, $MoO_2F_2 \cdot KF \cdot H_2O$ soll nach Delafontaine[86]) aus einer Auflösung von saurem Kaliummolybdat oder $MoO_2F_2 \cdot 2\,KF \cdot H_2O$ in Flußsäure nach Konzentration beim Erkalten in seidenglänzenden Prismen sich abscheiden, die beim Erhitzen an der Luft Kaliumdimolybdat liefern. Marchetti[209]) konnte diese Angaben nicht bestätigen und nimmt an, daß jener Gemische von wasserfreiem $MoO_2F_2 \cdot 2\,KF$ mit fluorreicheren Produkten unter Händen hatte; in der Tat konnte er aus sehr konzentrierter Flußsäure eine (nicht näher charakterisierte) Verbindung $MoOF_4 \cdot KF$ erhalten, die als Derivat von $MoOF_4$ allgemeineres Interesse besitzt.

Rubidium-Molybdänoxyfluorid (Zusammensetzung nicht festgestellt) erhielt Delafontaine[86]) aus der warmen Mutterlauge von Rubidiumparamolybdat durch überschüssige Flußsäure in feinen seidenglänzenden Nadeln, die sich aus Wasser unverändert umkristallisieren lassen, beim Erwärmen zuerst Wasser verlieren und beim Glühen schmelzen (s. auch Piccini[173])).

Einigermaßen ausführlich, aber noch keineswegs befriedigend sind die Ammoniumsalze der Fluormolybdänsäuren untersucht; die mitgeteilten Formeln können nämlich nicht alle als durchaus sicher betrachtet werden, die Entstehungsbedingungen der einzelnen Salze sind nicht ausreichend genau bekannt und ihre Beziehungen zueinander scheinen nicht völlig klar. In der folgenden Übersicht ist der Versuch gemacht, die Bildungsverhältnisse der einzelnen Stoffe darzustellen; hierbei sind ausschließlich die Angaben Mauros berücksichtigt, die z. T. mit älteren Beobachtungen Delafontaines nicht übereinstimmen.



(Die neben den Pfeilen stehenden Formeln bezeichnen das Reagens, das den Stoff am Pfeilende in den an der Pfeilspitze überführt.)

Es scheint hiernach, als ob die Abkömmlinge der Fluormolybdänsäure ($MoO_3 \cdot RF$) aus ammoniakalischen, Derivate von MoO_2F_2 oder fluorreicheren Molybdänsäuren aus sauren Lösungen sich bilden, so zwar, daß mit zunehmendem Säuregehalt Ammoniumfluorid abgespalten wird.

Die bekannten Molybdän-Ammoniumoxyfluoride entsprechen nur z. T. den theoretisch zu erwartenden Typen (s. oben S. 551); da zur Zeit eine systematische Anordnung nach ihrer Zusammensetzung nicht möglich ist, sollen sie in der Reihenfolge der obigen Übersicht besprochen werden.

$MoO_2F_2 \cdot 3NH_4F = F_4Mo(ONH_4)_2 \cdot NH_4F$ (?) bildet sich nach Mauro[143, 146]) beim Verdampfen einer ammoniumfluoridhaltigen Lösung von Ammonium-

paramolybdat in Fluorwasserstoffsäure in farblosen, glasglänzenden Kristallen. Diese sind nach Scacchi[139]) rhombisch bipyramidal, vom Achsenverhältnis 0,5452 : 1 : 0,8767*). Beim Glühen bleibt MoO_3 zurück. Das Salz gibt mit Wasser eine saure Lösung, deren äquivalentes Leitvermögen (λ) Miolati und Alvisi[22]) bestimmt haben:

$v =$	32	64	128	256	$1/1/_3\, MoO_2F_2 \cdot 3\,NH_4F$
$\lambda =$	107,5	117,9	133,4	143,2	

(Temperatur und Einheit sind nicht angegeben.) Hiernach ist die Verbindung in Lösung stark hydrolysiert.

$MoO_2F_2 \cdot (NH_4)_2O \cdot NH_4F = MoO_3 \cdot 3\,NH_4F = F_3Mo(ONH_4)_3$ (?) $= [MoO_3F_3](NH_4)_3$ kristallisiert neben $MoO_3 \cdot 2\,NH_4F$ beim Verdunsten einer Lösung von $MoO_2F_2 \cdot 3\,NH_4F$ in Ammoniak oder aus ammoniakalischer Lösung von $MoO_3 \cdot 2\,NH_4F$ in regulären Oktaedern, die mit der analogen Verbindung des Wolframs isomorph sind (s. auch oben S. 552); bei 100° bleibt es unverändert und hinterläßt beim Glühen MoO_3. Es läßt sich aus Wasser unverändert umkristallisieren (Mauro[143, 146])).

$MoO_3 \cdot 2\,NH_4F = F_2MoO(ONH_4)_2 = [MoO_3F_2](NH_4)_2$ erhält man als mikrokristallinischen Niederschlag bei Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von $MoO_2F_2 \cdot 3\,NH_4F$. Wird dieser Niederschlag in ammoniakalischer Ammoniumfluoridlösung aufgelöst und die Flüssigkeit verdunstet, so erhält man — neben geringen Mengen $MoO_3 \cdot 3\,NH_4F$ — glänzende gelbliche Tafeln, die nach Scacchi[139]) rhombisch-bipyramidal sind, mit dem Achsenverhältnis 0,5746 : 1 : 0,6771**). Die Verbindung ist bei 100° beständig, zersetzt sich aber bei Behandlung mit Wasser (Mauro[143, 146])).

$MoO_2F_2 \cdot 2\,NH_4F = F_4Mo(ONH_4)_2 = [MoO_2F_4](NH_4)_2$ wird nach Mauro[143, 146]) aus einer mit Flußsäure versetzten Lösung von $MoO_3 \cdot 2\,NH_4F$ beim Verdunsten erhalten; nach Alvisi[197]) entsteht es auch aus der Mutterlauge dieses Salzes. Es bildet farblose, stark glasglänzende Tafeln oder Prismen, nach Scacchi[139]) rhombisch-bipyramidal, mit dem Achsenverhältnis 0,4207 : 1 : 0,0164; interessant ist dies Salz wegen seiner zahlreichen Isomorphiebeziehungen (s. S. 552). Es ist bei 100° beständig und gibt bei höherer Temperatur HF und NH_4F ab; in Wasser löst es sich leicht und kristallisiert unverändert wieder aus.

Das Hydrat dieser Verbindung — $MoO_2F_2 \cdot 2\,NH_4F \cdot H_2O$ — erhielt Delafontaine[86]) aus einer mit viel Ammoniak versetzten und dann mit Flußsäure übersättigten Ammoniumparamolybdatlösung in Tafeln, die nach Marignacs Messungen triklin und mit dem analog gebauten Kaliumsalz***) isomorph sind. Es ist löslicher als dieses und verhält sich im übrigen wie das Anhydrid.

$3\,MoO_2F_2 \cdot 5\,NH_4F \cdot H_2O$ erhält man nach Mauro[159]) beim Auflösen von $MoO_2F_2 \cdot 2\,NH_4F$ oder $MoO_3 \cdot 2\,NH_4F$ in Flußsäure in spitzen, glasglänzenden, sechsseitigen Prismen, die an der Luft undurchsichtig werden und bei 100° ihr Wasser nur z. T. verlieren; ihre Lösung in Wasser reagiert sauer. Die auffällige Formel dieses Salzes findet eine Bestätigung dadurch, daß unter den Doppelsalzen von Mo^VOF_3 mehrfach derselbe Typus auftritt und daß

*) Groth, Chemische Kristallographie, I S. 588.
**) Groth, Chemische Kristallographie, I S. 594.
***) Marignac hatte auch dieses für triklin gehalten.

zwischen den analog gebauten Abkömmlingen von Mo^{V} und Mo^{VI} sich Mischkristalle bilden. (Isomorphie s. S. 552.)

$MoO_2F_2 \cdot NH_4F = F_3MoO(ONH_4) = [MoO_2F_3]NH_4$ erhielt Mauro[159]) durch Auflösen von $3\,MoO_2F_2 \cdot 5\,NH_4F$ in Flußsäure und Verdunsten der Lösung; Alvisi[197]) stellte es aus dem gelben Ammoniumphosphormolybdat und Flußsäure her. Die farblosen, schwach glasglänzenden Kristalle sind nach Scacchis Messungen (bei Mauro[159])) monoklin-prismatisch, mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6302:1:1{,}4255$ und dem Neigungswinkel $\beta = 94^0\,71'$*), isomorph mit dem Thalliumsalz. Als Hydrat dieser Verbindung — $MoO_2F_2 \cdot NH_4F \cdot H_2O$ — hat Delafontaine[86]) ein in rhombischen dünnen Prismen kristallisierendes Salz beschrieben, das er aus einer Auflösung von $MoO_2F_2 \cdot 2\,NH_4F$ oder saurem Ammoniummolybdat in Flußsäure erhielt; nach der Kristallform hält Mauro[159]) jedoch das Delafontainesche, nur durch Molybdänbestimmung charakterisierte Präparat für identisch mit $MoO_2F_2 \cdot 3\,NH_4F$.

Ein Thallosalz $MoO_2F_2 \cdot 2\,TlF = [MoO_2F_4]Tl_2$ (Delafontaine[86]), Mauro[183])) erhält man entweder durch Doppelzersetzung von $MoO_2F_2 \cdot 2\,KF$ mit Thallosulfat oder aus der Lösung von Tl_2MoO_4 ($MoO_3 + Tl_2O$) in Fluorwasserstoffsäure. Es enthält nach Delafontaine $1\,H_2O$, ist aber nach Mauro wasserfrei. Die gelblichen diamantglänzenden Kristalle sind rhombisch-bipyramidal, vom Achsenverhältnis $0{,}4276:1:1{,}0247$ (Scacchi bei Mauro)**). Isomorphie s. oben S. 552. Es verändert sich bei 200^0 nicht; beim Erhitzen an der Luft hinterbleibt Tl_2MoO_4.

Ein zweites Thallosalz $MoO_2F_2 \cdot TlF = F_3MoO(OTl) = [MoO_2F_3]Tl$ erhielt Mauro[183]) aus einer Lösung von $MoO_2F_2 \cdot 2\,TlF$ in starker Flußsäure in gelblichen glänzenden Kristallen, die nach Scacchis Messungen***) monoklin-prismatisch sind, mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6199:1:1{,}3976$ und dem Neigungswinkel $\beta = 93^0\,53'$, isomorph mit dem analogen Ammoniumsalz. Die Zersetzung beginnt bei 240^0.

Ein Kupfersalz $MoO_2F_2 \cdot CuF_2 \cdot 4\,H_2O = [MoO_2F_4]Cu^{II} \cdot 4\,H_2O$ stellte Mauro[171]) dar durch Auflösen von 1 Mol MoO_3 + 1 Mol CuO in Flußsäure und Verdunsten der Lösung; die himmelblauen monoklinen Blättchen vom Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}4828:1:1{,}0987$ und dem Neigungswinkel $\beta = 85^0\,9'$ (über die Isomorphie siehe S. 552) sind an trockener Luft beständig; an feuchter Luft wird Wasser aufgenommen. Bei 115^0 verliert das Salz Wasser und färbt sich dabei hellgrün, bei 130^0 beginnt Fluorwasserstoff zu entweichen.

Das Zinksalz $MoO_2F_2 \cdot ZnF_2 \cdot 6\,H_2O = [MoO_2F_4]Zn \cdot 6\,H_2O$ stellte Delafontaine[86]) dar, indem er äquivalente Mengen Zinkoxyd und Molybdäntrioxyd in Flußsäure löste und die Flüssigkeit verdampfte. Das Salz bildet hexagonale Prismen, vom Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}5166$ (Marignac bei Delafontaine). Über die Isomorphie s. S. 552. Dichte = 2,151 (Gossner[333])). Es geht beim Glühen in $ZnMoO_4$ über.

Das entsprechende Cadmiumsalz $MoO_2F_2 \cdot CdF_2 \cdot 6\,H_2O = [MoO_2F_4]Cd \cdot 6\,H_2O$ ist von Delafontaine[86]) ganz analog wie das Zinksalz dargestellt worden; es kristallisiert in farblosen trigonalen Prismen, mit dem Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}5159$ (Marignac bei Delafontaine[86]))†).

*) Groth, Chemische Kristallographie, I S. 595.
**) Groth, Chemische Kristallographie, I S. 591.
***) Groth, Chemische Kristallographie, I S. 596.
†) Groth, Chemische Kristallographie, I S. 601.

Auf die gleiche Weise erhielt Delafontaine[86]) die analogen Salze von Kobalt $MoO_2F_2 \cdot CoF_2 \cdot 6H_2O = [MoO_2F_4]Co \cdot 6H_2O$ (dunkelrote Kristalle, hexagonal, an trockener Luft haltbar) und Nickel $MoO_2F_2 \cdot NiF_2 \cdot 6H_2O = [MoO_2F_4]Ni \cdot 6H_2O$.

Chlorverbindungen von Mo^{VI}.

Die Darstellung von Molybdänhexachlorid ist bisher noch nicht gelungen; dagegen kennt man eine größere Anzahl von Oxy- und Hydroxychloriden, die aber zum Teil nicht ausreichend charakterisiert sind. Dies gilt insbesondere für mehrere Oxychloride, die neben Mo^{VI} eine niedrigere Wertigkeitsstufe des Molybdäns enthalten. Die den Fluoroxymolybdaten entsprechenden Chloroxymolybdate sind neuerdings eingehend untersucht worden; sie zeigen mit jenen viele Ähnlichkeit.

Molybdänoxychloride von Mo^{VI}. MoO_2Cl_2 wurde früher als „Molybdänperchlorid" betrachtet; erst H. Rose[23]) lehrte seine richtige Zusammensetzung kennen. Es bildet sich 1. bei Behandlung von erhitztem Molybdändioxyd mit Chlor (Berzelius, H. Rose); 2. beim Erhitzen eines Gemisches von MoO_3 und Kaliumhydrosulfat mit Natriumchlorid (H. Rose); 3. wenn ein Chlorid oder Oxychlorid des Molybdäns in Gegenwart von Sauerstoff (oder Feuchtigkeit) erwärmt wird (Blomstrand[49])); 4. beim Überleiten von Chlor über ein erhitztes Gemisch von MoO_3 und Kohle (Püttbach[113]), Ruff und Eisner[315])). Das letzte Verfahren scheint für die Darstellung das vorteilhafteste und einfachste zu sein.

MoO_2Cl_2 erscheint als Sublimat gelblich weißer, zarter Schuppen oder Blättchen, unter günstigen Umständen auch in quadratischen, dünnen oder dickeren (honiggelben) Tafeln; die mehr oder weniger gute Ausbildung der Kristalle wird von der Geschwindigkeit ihrer Entstehung abhängen. Durch Verunreinigung mit geringen Mengen der niederen Molybdänchloride wird es braunrötlich gefärbt. Es ist leicht flüchtig und kann nur in geschlossenem Rohr bei hoher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen werden. In Wasser löst es sich leicht (farblos), desgleichen in Alkohol und Äther[49, 150]). Die Lösung in Alkohol leitet den elektrischen Strom gut, die Lösung in absolutem Äther leitet nicht, wohl aber nach Zusatz von Wasser (Hampe[150])). Durch Wasserstoff wird es zu MoO_2 reduziert[113]).

$MoOCl_4$ ist nach Püttbach[113]) das von Blomstrand[49]) beschriebene „grüne Molybdänoxychlorid", das dieser selbst als $Mo_9O_8Cl_2$ formulierte. Hässelbarth (bei Püttbach) stellte es dar durch Zusammenschmelzen von MoO_2Cl_2 und $MoCl_5$ im Chlorstrom und mehrfache Sublimation; Püttbach vereinfachte das Verfahren, indem er über Molybdänmetall und Molybdändioxyd, die getrennt in demselben Glasrohr lagen, in der Hitze Chlor leitete; er sublimierte also $MoCl_5$ über MoO_2Cl_2. Neuere Untersuchungen, die weiter unten (S. 557) besprochen werden, lassen Püttbachs Auffassung dieses grünen Stoffes höchst zweifelhaft, ihn vielmehr als ein Gemisch erscheinen.

$Mo_2O_3Cl_6$ („violettes Molybdänoxychlorid") erhielt Blomstrand[49]) gelegentlich neben dem grünen Oxychlorid, während Püttbach[113]) es durch mehrfache Sublimation desselben Stoffes (den er als $MoOCl_4$ betrachtete) im Kohlendioxydstrom — neben dem viel flüchtigeren braunen $Mo_2O_3Cl_4$ — gewann. Die tiefvioletten (rubinrot durchscheinenden) prismatischen Kristalle verflüchtigen sich nur schwierig (siehe auch das folgende Oxychlorid). An trockener Luft überzieht es sich langsam mit einer roten Schicht; beim Er-

hitzen an der Luft geht es in MoO_2Cl_2 über. In feuchter Luft zerfließt es; in Wasser und Säuren löst es sich farblos auf[49, 113]); Äther nimmt es mit gelber Farbe auf; die Lösung leitet den Strom nicht[150]). Die Formel dieses Stoffes kann auffallen, doch stimmen Analysen und Angaben über die Eigenschaften bei den beiden Autoren so gut überein, daß Zweifel daran nicht berechtigt erscheinen.

$Mo_3O_5Cl_8$ („rotes Molybdänoxychlorid") entsteht nach Püttbach[113]), wie auch Blomstrand[49]) beobachtete, wenn das violette Oxychlorid ($Mo_2O_3Cl_6$) im Kohlendioxydstrom stärker erhitzt wird, als zu seiner Bildung erforderlich ist; daneben bildet sich reichlich weißes und grünes Oxychlorid, und zwar ungefähr in folgendem Mengenverhältnis:

$$6\,Mo_2O_3Cl_6 \rightarrow Mo_3O_5Cl_8 + 5\,MoOCl_4\ (\text{grün}) + 4\,MoO_2Cl_2\ (\text{weiß}).$$

Auch beim Überhitzen des grünen Oxychlorids im CO_2-Strom entsteht das rote Oxychlorid.

$Mo_3O_5Cl_8$ bildet rote, strahlenförmig gruppierte Nadeln, die an der Luft ganz beständig sind, von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, sich jedoch in der Hitze darin farblos lösen. In Salzsäure ist dies rote Oxychlorid ganz unlöslich, in Salpetersäure löst es sich.

Molybdänoxychloride mit verschiedenen Wertigkeitsstufen des Molybdäns. Außer den soeben beschriebenen Oxychloriden von Mo^{VI} sind noch einige weitere bekannt, die in der Molekel mehrere Atome Mo enthalten, insgesamt aber weniger O und Cl als Mo^{VI} entsprechen würde; sie sind nur unzureichend untersucht und lassen sich einer bestimmten Valenzstufe nicht unterordnen.

Grünes Molybdänoxychlorid ist zuerst von Blomstrand[49]) dargestellt und als $Mo_9O_8Cl_{32}$ betrachtet worden; Hässelbarth und Püttbach[113]) formulierten es dann als $MoOCl_4$, was seinen Eigenschaften nicht entspricht. Klason[262]) glaubte darin die noch unbekannte Muttersubstanz $MoOCl_3$ der von ihm genau untersuchten Doppelsalze $[MoOCl_5]R_2$ zu erkennen, aber Nordenskjöld[261]) konnte bald zeigen, daß dies grüne Oxychlorid Mo^V neben Mo^{VI} enthält und betrachtete es als Mischkristalle von MoO_2Cl_2 und $MoCl_5$.

Zur Darstellung dieses Stoffes ließ Blomstrand[49]) bei mäßiger Hitze auf ein Gemisch von MoO_2 und Kohle Chlor einwirken. Zuerst entsteht MoO_2Cl_2; bei erhöhter Temperatur treten dunklere Dämpfe auf und es sublimieren andere Oxychloride; schließlich wird der Dampf dunkelrot und verdichtet sich zu einem undeutlich kristallisierten grünen Produkt, das aber noch die weniger flüchtigen Chloride $MoCl_4$ und $MoCl_5$ enthält, von denen es durch vorsichtige Sublimation getrennt werden kann. Nach ähnlichen Verfahren arbeiteten Hässelbarth und Püttbach (S. 556). Auch ein weiteres Darstellungsverfahren[49, 261]) — Überleiten von Chlor über sauerstoffhaltiges Molybdän — ist grundsätzlich von dem ersten nicht verschieden, insofern zuerst MoO_2Cl_2 und $MoCl_5$ auftreten müssen (dieses erscheint auch als Nebenprodukt), die zur Bildung des grünen Oxychlorids führen; es führt wohl am einfachsten zum Ziel.

Die hell- oder dunkelgrünen Kristallbüschel oder Schuppen schmelzen schon unter 100° und verflüchtigen sich mit dunkelrotbraunem Dampf; in zugeschmolzenem Rohr sind sie haltbar, außer in direktem Sonnenlicht. Bei niedriger Temperatur können sie auch in Wasserstoff sublimiert werden, bei

höherer Temperatur tritt darin Zersetzung ein. Der geschmolzene Stoff leitet den elektrischen Strom nicht; er löst sich in Äther zu einer nicht leitenden Flüssigkeit[150]). Mit sehr wenig Wasser liefert er eine klare grüne Lösung, bei Zusatz von mehr Wasser scheidet sich ein blauer Niederschlag ab[149]). Die letzte Reaktion deutet auf Gegenwart von Mo^{V} und Mo^{VI}, die auch nach den Bildungsweisen aus $MoCl_5$ und MoO_2Cl_2 wahrscheinlich ist. Nordenskjöld[261]) konnte auch analytisch*) den Nachweis führen, daß das grüne Oxychlorid MoO_2Cl_2 neben $MoCl_5$ enthält, und zwar fand er in zehn Präparaten Verhältnisse von $MoO_2Cl_2 : MoCl_5$, die von 1 : 10 bis 1 : 0 wechselten; dabei ging mit abnehmender Menge des $MoCl_5$ die Farbe von Dunkelgrün über Bräunlichgrün bis Braun in Rotbraun über. Hieraus folgert er, daß eine einheitliche grüne Verbindung nicht existiert, vielmehr das grüne Oxychlorid aus Mischkristallen von MoO_2Cl_2 mit $MoCl_5$ besteht; in diesem Sinne können auch die schlecht übereinstimmenden Analysenwerte verschiedener Autoren gedeutet werden. Da das grüne Oxychlorid vielfach als Ausgangsmaterial für andere Oxychloride dienen soll, muß Nordenskjölds Auffassung bei einer neueren Untersuchung dieser Stoffe beachtet werden.

Braunes Molybdänoxychlorid $Mo_2O_3Cl_3$ erhielt Blomstrand[149]), als er Mo_2O_3 (wahrscheinlich ein Gemisch von MoO_2 und Mo, s. S. 521) in der Wärme mit Chlor behandelte, das zuerst gebildete MoO_2Cl_2 entfernte und das später entstehende gefärbte Produkt durch Sublimation in Wasserstoff reinigte. Er erhielt dann große, gut ausgebildete, braune bis schwarzbraune Kristalle (wahrscheinlich rhombische Prismen), die leicht schmelzen und einen dunkelrotbraunen Dampf liefern. Sie zerfließen an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit; in viel Wasser lösen sie sich unter Bildung eines blauen Niederschlages.

Ein anderes braunes Molybdänoxychlorid von der Zusammensetzung $Mo_2O_3Cl_4$ erhielten Hässelbarth und Püttbach[113]) als Nebenprodukt bei der Darstellung des grünen Oxychlorids sowie bei dessen Umwandlung in violettes $Mo_2O_3Cl_6$ als leicht flüchtiges Sublimat; dieses Produkt ist nicht näher charakterisiert, seine Einheitlichkeit nicht bewiesen.

Ein weiteres Molybdänoxychlorid $Mo_3O_3Cl_7$ ist von Püttbach[113]) durch Reduktion von grünem Oxychlorid mit Wasserstoff in der Wärme dargestellt worden; er setzte an einen mit grünem Oxychlorid gefüllten Kolben ein schwer schmelzbares Glasrohr an, leitete Wasserstoff ein und erhitzte den Kolben langsam auf dem Sandbad, das Rohr zum Teil auf schwache Rotglut. Dann bildete sich an der heißesten Stelle des Rohres metallisches Molybdän, dahinter MoO_2Cl_2 und Mo_3Cl_6, während im Kolben dunkelviolette Nadeln zurückblieben. Diese werden durch Wasser zersetzt unter Abscheidung braunroter Nadeln der oben angegebenen Zusammensetzung. Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigen sie sich leicht ohne zu schmelzen; in Kohlendioxyd sind sie auch in der Hitze beständig. In Salzsäure ist das Produkt wenig löslich; leicht dagegen in Salpetersäure und Alkalien zu farbloser Flüssigkeit.

Molybdänhydroxychloride.

$MoO_3 \cdot 2HCl = MoO(OH)_2Cl_2 = \left[Mo\begin{matrix}O_3\\Cl_2\end{matrix}\right]H_2$, eine eigenartige und analytisch recht wichtige Verbindung ist von Debray[55]) zuerst dargestellt wor-

*) Das Verfahren ist nicht näher beschrieben.

den durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über Molybdäntrioxyd bei 150° bis 200°, wobei sie sich als Sublimat hinter der erhitzten Zone absetzt. Später zeigten Péchard[176]) und Smith und Oberholtzer[178]), daß sie sich auch bildet — und zwar quantitativ —, wenn man Molybdate nicht flüchtiger Basen auf 360° bis 400° in trockenem Chlorwasserstoff erhitzt. $MoO(OH)_2Cl_2$ bildet feine, weiße oder (bei langsamer Abkühlung) derbere, gelbliche Nadeln, die sich in Chlorwasserstoff sehr leicht verflüchtigen, beim Erhitzen an der Luft aber Zersetzung erleiden. Versuche zur Dampfdichtebestimmung in Chlorwasserstoff zeigten, daß die Verbindung bereits bei 160° etwa dissoziiert ist (Vandenberghe[210])). Sie löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung hinterläßt beim Verdampfen Molybdäntrioxyd. Ebenso löst sie sich leicht in Äther, in welchen sie auch aus der stark salzsauren Lösung eines Molybdats durch Schütteln übergeht; aus der Ätherlösung scheidet sich beim Verdunsten eine Verbindung von $MoO(OH)_2Cl_2$ mit dem Lösungsmittel in großen Kristallen ab (Péchard[176])). $MoO(OH)_2Cl_2$ ist auch leicht löslich in Aceton, Alkoholen, Estern und Eisessig; hierdurch war es Vandenberghe[210]) möglich, die Molekulargröße zu bestimmen (für $MoO(OH)_2Cl_2$ berechnet 217):

Verfahren:	Lösungsmittel:	Molekulargewicht:
Siedepunktserhöhung	Äthyläther	208,6 bis 229,0
„	Aceton	220,8 „ 236,1
„	Methylalkohol	101,3 „ 121,6
„	Äthylalkohol	160,0 „ 181,8
Gefrierpunktserniedrigung	Eisessig (wasserfrei)	114,4 „ 123,0
„	Eisessig (wasserhaltig)	156,0 „ 314,1*)
„	Wasser	38,4 „ 57,8

Diese Zahlen sind von wesentlichem Interesse, weil sie über die Konstitution dieser Verbindung Auskunft geben. Debray hatte sie einfach als $MoO_3 \cdot 2HCl$ betrachtet; später bürgerte sich — ohne besondere Begründung — die atomistische Formel $MoO(OH)_2Cl_2$ ein. Die angeführten Zahlen für Äther und Aceton zeigen nun in der Tat, daß die atomistische Auffassung gerechtfertigt ist; in Alkoholen tritt Dissoziation ein, die in Methylalkohol größer ist als in Äthylalkohol; in Wasser findet augenscheinlich ein weitgehender Zerfall statt.

Da $MoO(OH)_2Cl_2$ auch aus Molybdaten durch Chlorwasserstoff gebildet und sehr leicht zu verflüchtigen ist, so bietet es ein vorzügliches Mittel, um Molybdän von allen nichtflüchtigen Chloriden zu trennen; ebenso kann es zur Trennung des Molybdäns von Siliciumdioxyd und Wolframtrioxyd dienen, da jenes sich dabei überhaupt nicht, dieses aber erst bei höherer Temperatur als MoO_3 verflüchtigt.

$MoO(OH)Cl_3 \cdot 7H_2O$ erhielten Weinland und Knöll[309]), als sie $MoO(OH)_2Cl_2$ mit wenig rauchender Salzsäure zu einem Brei anrührten, in Blättchen, dagegen in schwach grün gefärbten flachen Prismen, wenn sie das Debraysche Chlorid in rauchender Salzsäure lösten und die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung über Schwefelsäure verdunsteten. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und verliert über Schwefelsäure Wasser und

*) Regelmäßig fallend mit zunehmender Konzentration, was wohl durch eine Reaktion mit dem Wasser bedingt ist.

Chlorwasserstoff; sie löst sich in Wasser ohne Abscheidung von Molybdänsäure. Man kann sie als $Cl_3MoO(OH)\cdot 7H_2O$ betrachten, wonach sie die Säure einer Reihe weiter unten beschriebenen Chloromolybdate wäre.

Chloroxymolybdate. Die chlorhaltigen Analoga der seit langem bekannten Fluoroxymolybdate sind erst neuerdings von Weinland und Knöll[309]) dargestellt worden. Sie sind am zweckmäßigsten als Salze „chlorierter" Molybdänsäuren aufzufassen, deren einfachste Typen den oben (S. 551) aufgezählten Fluoroxymolybdaten entsprechen. Auch bei den Chloroxymolybdaten sind nicht alle möglichen Verbindungsformen bekannt; wie bei den Fluorsalzen ist vorherrschend der Typus $\left[Mo\begin{matrix}O_2\\Cl_4\end{matrix}\right]R_2 = MoO_2Cl_2\cdot 2RCl$, neben dem $\left[Mo\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right]R = MoO_2Cl_2\cdot RCl$ stark vertreten ist. Außerdem aber finden sich einige chlorhaltige Abkömmlinge sehr saurer Molybdate, deren Analoga bei den Fluoroxymolybdaten nicht bekannt sind.

Zur Darstellung der Chloroxymolybdate wird Debrays $MoO(OH)_2Cl_2$ in starker Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit dem Chlorid der Basis des darzustellenden Salzes in bestimmter Menge versetzt; beim Verdunsten der Lösung kristallisieren dann die Chloroxymolybdate aus. Es hängt von dem Verhältnis $MoO_3 : RCl$ in der Lösung ab, welches der verschiedenen möglichen Salze sich ausscheidet: je größer dieses Verhältnis, um so saurer ist das entstehende Salz, genau wie bei den Molybdaten selbst. Chloroxymolybdate von Erdalkali- und Schwermetallen konnten nicht erhalten werden. Die Chloroxymolybdate sind gut kristallisiert, farblos oder schwach gelblichgrün*); die meisten sind recht hygroskopisch, um so stärker, je saurer sie sind. Von Wasser werden die weniger sauren Salze $\left(Mo\begin{matrix}O_2\\Cl_4\end{matrix}\right)R_2$, $\left(Mo\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right)R$ unter Abscheidung weißer hydratischer Molybdänsäure zersetzt, während die stark sauren sich klar lösen. In sauren und alkalischen Flüssigkeiten tritt völlige Lösung ein.

Verbindungen vom Typus $[MoO_2Cl_4]R^I_2\cdot aq.$

Kaliumsalz $[MoO_2Cl_4]K_2\cdot 2H_2O$, längliche sechseckige Tafeln, grünlichgelb.

Rubidiumsalz $[MoO_2Cl_4]Rb_2$, sechseckige Tafeln.

Cäsiumsalz $[MoO_2Cl_4]Cs_2$, körnige Kristalle, hygroskopisch.

Ammoniumsalz $[MoO_2Cl_4](NH_4)_2\cdot 2H_2O$, längliche sechseckige Tafeln.

Verbindungen vom Typus $[MoO_2Cl_3]R\cdot aq.$

Kaliumsalz $[MoO_2Cl_3]K\cdot H_2O$, sechsseitige längliche Tafeln.

Rubidiumsalz $[MoO_2Cl_3]Rb\cdot H_2O$, körnige Kristalle.

Cäsiumsalz $[MoO_2Cl_3]Cs\cdot H_2O$, große, gut ausgebildete, vielflächige Kristalle.

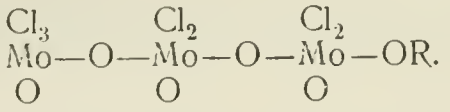
Der bei diesem Typus nie fehlende Wassergehalt läßt vielleicht die Formulierung $[MoO_2Cl_3(H_2O)]R$ richtiger erscheinen; die entsprechende freie Säure ist bereits S. 559 beschrieben.

---

*) Diese Färbung ist wahrscheinlich durch eine geringfügige Reduktion zu Mo^V bedingt.

Verbindungen vom Typus $[Mo_3O_6Cl_7]R^I \cdot aq$.

Nach der angegebenen Formel sind dies Salze einer chlorierten Trimolybdänsäure, deren chlorfreie Analoga gut charakterisiert sind; strukturchemisch wären sie zu formulieren:



Kaliumsalz $[Mo_3O_6Cl_7]K \cdot 3H_2O$, flache, zu Warzen vereinigte Prismen.

Cäsiumsalz $[Mo_3O_6Cl_7]Cs \cdot 11H_2O$, wetzsteinförmige Kristalle und flache trapezförmige Prismen, sehr hygroskopisch.

Bromverbindungen von Mo^{VI}.

Dem Bromwasserstoff gegenüber ist Mo^{VI} ein energisches Oxydationsmittel, und dementsprechend sind seine Bromverbindungen nur von geringer Beständigkeit. $MoBr_6$ ist überhaupt noch nicht erhalten worden, Oxybromide sind nur in geringer Zahl bekannt, und auch die Bromoxymolybdate können — im Gegensatz zu den sehr beständigen analogen Chlor- und Fluorverbindungen — nur schwierig in besonderen Fällen isoliert werden.

MoO_2Br_2 erhielt Blomstrand[69]) beim Überleiten von Bromdampf über erhitztes Molybdändioxyd oder beim Erhitzen eines zusammengeschmolzenen Gemisches von Molybdäntrioxyd und Borsäure oder Phosphorsäure mit Kaliumbromid; es entsteht nach Smith und Oberholtzer[178]) auch unmittelbar aus MoO_3 und Bromdampf neben einem Oxybromid von Mo^V. Bei langsamer Verdichtung (auf warmen Glasflächen) erhält man es in gelbroten Kristalltafeln, bei schneller Sublimation in undeutlichen Kristallschuppen. Es zerfließt an der Luft und löst sich farblos in Wasser.

$Mo(OH)_3Br_3$. Beim Überleiten von Bromwasserstoff über Molybdäntrioxyd bei etwa 200° bilden sich nach Smith und Oberholtzer[178]) zwei verschiedene Produkte: 1. ein braunschwarzes, dem $KMnO_4$ ähnliches Sublimat, dessen Analyse zur Formel $Mo^V_2O_3Br_4$ führt, und 2. eine bräunlichgelbe Flüssigkeit, die sich in der Kälte in lange gelbe Nadeln verwandelt; diese haben die Zusammensetzung $Mo(OH)_3Br_3$. Sie entstehen auch beim Überleiten von HBr über MoO_2Br_2. Sie werden an der Luft sofort flüssig, lösen sich in Wasser mit schwach gelber Farbe; allmählich färbt sich die Flüssigkeit jedoch rotgelb (durch Bromabscheidung), und dann tritt Bildung von blauem Molybdänoxyd ein. Es ist einigermaßen auffällig, daß sich aus MoO_3 und HBr nicht das Analogon des beständigen $MoO(OH)_2Cl_2$ bildet.

Bromoxymolybdate stellten Weinland und Knöll[309]) dar, indem sie das durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Molybdäntrioxyd entstehende Gemenge von Oxybromiden des Mo^V und Mo^{VI} in 40proz. Bromwasserstoffsäure lösten, die braunschwarze Flüssigkeit nach Verdünnung mit Brom erwärmten, bis sie dunkelgelb war und nur noch Mo^{VI} enthielt, und dann Pyridinium- oder Chinoliniumbromid zusetzten, worauf sich die entsprechenden Salze abschieden. Hierbei ist es jedoch notwendig, sowohl einen Überschuß von Brom zu vermeiden, weil sich sonst Perbromide bilden, wie auch eine teilweise Reduktion zu M^V zu verhüten, weil sonst stets die entstehenden Produkte durch Doppelsalze von $MoOBr_3$ (siehe S. 540) verunreinigt sind. Es gelang nicht, auf diesem Wege die Bromoxymolybdate von Metallen zu erhalten; vielmehr entstehen durchweg Abkömmlinge von Mo^V, dessen Bildung

in Gegenwart des konzentrierten Bromwasserstoffs kaum völlig zu vermeiden ist. Das Pyridiniumsalz $[MoO_2Br_4](HPy)_2 \cdot 2H_2O$ bildet gelbe, flache Prismen, das Chinoliniumsalz $[MoO_2Br_3](HChi) \cdot 2H_2O$ kristallisiert in gelblichweißen Blättchen.

Jodverbindungen des sechswertigen Molybdäns sind bisher nicht bekannt geworden, was offenbar mit der leichten Oxydierbarkeit des gebundenen Jods zusammenhängt.

Schwefelsäureverbindungen von Mo^{VI}.

Die Verbindungen MoO_2R_2 (R = F, Cl, Br) lassen sich als Halogensalze eines Restes $MoO_2^{\cdot\cdot}$ betrachten, dessen sehr schwach basischer Charakter auch in der Bildung eines Molybdänsulfats $MoO_2(SO_4)$ zu erkennen ist. Dies entsteht nach Schultz-Sellak[95]) durch Abdampfen einer Lösung von Molybdänsäure in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, nach Muthmann[138]) beim Abkühlen einer in der Hitze mit MoO_3 gesättigten konzentrierten Schwefelsäure. Es bildet kleine glänzende Kristalle (sechsseitige Säulen), die an der Luft zerfließen und sich sehr leicht in Wasser lösen.

Ein anderes kristallisiertes Molybdänsulfat $MoO_3 \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O$ will Anderson[19]) erhalten haben, als er Bariummolybdat mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzte und die Lösung verdunstete; Schultz-Sellak konnte diese Angabe nicht bestätigen.

Es war zu erwarten, daß das Molybdänsulfat sich mit Alkalisulfaten zu Salzen sulfurierter Molybdänsäuren vereinigen würde; in der Tat ist es auch Weinland und Kühl[352]) gelungen, derartige Verbindungen zu erhalten. Ihre Zusammensetzung ist aber recht verwickelt, und es scheint, als ob sie Übergänge zu den echten Komplexverbindungen bilden.

Die Sulfatmolybdate sind bisher in zwei Typen bekannt; der erste, $R_2O \cdot 3SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot aq$ (R = K, NH_4), entsteht aus Molybdatlösungen, die auf $1\,MoO_3$ 5 bis 8 Mole H_2SO_4 enthalten; bei höheren oder niederen Schwefelsäuremengen bilden sich Gemische. Der zweite Typus, $R_2O \cdot SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot aq$ (R = K, NH_4), wird dargestellt durch Auflösen von 1 oder 2 Molen Molybdänsulfat $MoO_2(SO_4)$ in einer gesättigten Lösung von 1 Mol Alkalisulfat; im ersten Falle entstehen die wasserreicheren, im letzten Falle die wasserarmen Verbindungen. Alle diese Salze kristallisieren in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die gern zu Kugeln verwachsen; sie zersetzen sich bei Behandlung mit Wasser. Es ist bemerkenswert, daß diese Sulfatmolybdate äußerlich den Trimolybdaten sehr ähnlich sind, besonders wenn man berücksichtigt, daß der zweite Typus $R_2O \cdot SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot aq$ aus Trimolybdat durch Ersatz von $1\,MoO_3$ durch $1\,SO_3$ entstanden sein kann.

Kaliumsulfatmolybdate:

$K_2O \cdot 3SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 6H_2O$,
$K_2O \cdot SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 6H_2O$,
$K_2O \cdot SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 2H_2O$.

Ammoniumsulfatmolybdate:

$(NH_4)_2O \cdot 3SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 10H_2O$,
$(NH_4)_2O \cdot SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 9H_2O$,
$(NH_4)_2O \cdot SO_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 4H_2O$.

Molybdäntrioxyd und seine Hydrate.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, findet sich gelegentlich in kleinen Mengen als Mineral, das den Namen Molybdänocker führt. Es entsteht: 1. beim Erhitzen an der Luft von Molybdän, seinen niederen Oxyden, den Sulfiden, den Salzen flüchtiger Basen und zahlreichen anderen Molybdänverbindungen; 2. bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Metall, die niederen Oxyde, die Sulfide und auf die molybdänsauren Salze.

Zur Darstellung von Molybdäntrioxyd geht man meist vom Ammoniummolybdat aus, das man als erstes Erzeugnis bei der Verarbeitung der Erze erhält*). Dieses Salz liefert MoO_3, wenn man es andauernd bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks an der Luft erhitzt oder wenn man es mehrfach mit Salpetersäure eindampft, das entstandene Ammoniumnitrat mit Wasser auszieht und dann den Rückstand durch Trocknen völlig entwässert. Bei diesem Verfahren ist es nicht ganz einfach, das Ammoniak vollständig zu entfernen; wenigstens fand Klason[264]) als Zusammensetzung eines technischen Molybdäntrioxyds, das vermutlich mit Salpetersäure bereitet war, $NH_3 \cdot 3\,MoO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$; auch enthält die „käufliche Molybdänsäure" stets Ammoniak. Um ein völlig ammoniakfreies Präparat zu erhalten, kocht Liebert[162]) 50 g Ammoniummolybdat mit 100 ccm Königswasser, bis in der Flüssigkeit mit Neßlers Reagens Ammoniak nicht mehr nachweisbar ist, dampft dann mit Salpetersäure mehrfach ein und trocknet bei 180°.

Die Reinheit des in der angegebenen Weise dargestellten Erzeugnisses hängt natürlich von dem Reinheitsgrade des Ausgangsstoffes ab, über dessen Befreiung von Fremdstoffen bereits oben (S. 493) das Wichtigste mitgeteilt ist. Besonders eignet sich zur Reindarstellung des Trioxyds die Sublimation, bei der alle metallischen Verunreinigungen (Na, K, Ca, Al, Fe, WO_3 usw.), sowie auch SiO_2 und P_2O_5 zurückbleiben.

Molybdäntrioxyd ist ein weißes zartes Pulver; nach dem Schmelzen is es grau- bis gelblichweiß gefärbt; in erhitztem Zustand zeigt es eine deut lich gelbe Farbe. Sein Reflexionsvermögen R (= Bruchteil des von „Idealweiß" reflektierten Lichtes) bei verschiedenen Wellenlängen (λ) und Temperaturen haben Nichols und Snow[161]) gemessen:

λ:	0,7530	0,6685	0,6080	0,5570	0,4920	0,4685	0,4500	0,4340 μ
R (25°):	—	0,695	0,613	0,517	0,309	0,139	0,068	0,045
R(275°):	0,720	0,596	0,465	0,335	0,101	—	0,040	—

Seine Schmelze erstarrt strahlig in Nadeln; beim Sublimieren erhält man farblose, glänzende, dünne Tafeln. Nach Nordenskjöld[70]) ist das Kristallsystem rhombisch, mit dem Achsenverhältnis 0,3872 : 1 : 0,4792; die Kristalle sind nach mehreren Richtungen gut spaltbar. Auch des Cloizeaux[87]) hat die Kristalle gemessen, doch sind nach Groth**) seine Messungen auf die ersten nicht zu beziehen. Wahrscheinlich ist nach Groth MoO_3 isomorph mit WO_3. Die Dichte ist bei 21° = 4,39 (Schafarik[75]); Wedekind und Horst[123]) fanden $d_{19,5°} = 4{,}50$. Der natürliche Molybdänocker hat die Dichte 4,49 bis 4,50, die Härte 1 bis 2. MoO_3 schmilzt ohne Zersetzung bei 791° (bestimmt mit einem geeichten Thermoelement Pt|Pt-Rh); Carnelley[111])

*) Über die Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den Filtraten der Phosphorbestimmungen s. S. 493.

**) Chemische Kristallographie II S. 110.

hatte kalorimetrisch den Schmelzpunkt $759^0 \pm 2$ gefunden. Die Schmelze ist dunkelgelb gefärbt. In der Nähe des Schmelzpunktes beginnt die Sublimation Groschuff[363]). In geschmolzenem Zustand ist Molybdäntrioxyd nach Buff[62]), Bleekrode[110]) und Guichard[260]) ein guter Leiter der Elektrizität. Seine magnetische Suszeptibilität fanden Wedekind und Horst[423]) bei $19{,}5^0$ zu $\varkappa \cdot 10^6 = 0{,}876$. Der photoelektrische Effekt wurde von Dima[407b]) untersucht.

Über die Löslichkeit liegen nur sehr alte Angaben vor: Nach Berzelius[20]) wird ein Teil MoO_3 von 570 Teilen (kaltem?) Wasser gelöst, nach Bucholz[3]) von 500 Teilen kaltem und stärker von heißem Wasser; nach Hatchett[2]) nur von 960 Teilen heißem Wasser; da geringe Mengen von Verunreinigungen (besonders Alkalien) die Löslichkeit stark ändern müssen, so kommt diesen Zahlen kaum Bedeutung zu.

Das nicht geglühte (wasserfreie?) Molybdäntrioxyd löst sich nach Berzelius[20]) in Säuren auf*); das geglühte löst sich dagegen in den gewöhnlichen wässerigen Säuren nicht, wohl aber in konzentrierter Schwefelsäure, in Flußsäure, sowie in Lösungen von Oxalsäure, Bioxalaten und Bitartraten, ferner nach Cammerer[163]) auch in Wasserstoffperoxydlösungen. In alkalischen Flüssigkeiten ist auch geglühtes MoO_3 leicht löslich; ebenso in alkalischen Schmelzen (NaOH, Na_2CO_3, Borax, Phosphorsalz) und in geschmolzenem Bortrioxyd (Guertler[301])). Über das Verhalten von MoO_3 zu Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure usw. siehe den Artikel „Heteropolysäuren".

Von einigen Lösungen des Molybdäntrioxyds in konzentrierter Schwefelsäure hat Beckmann[313]) die Siedepunktserhöhungen (Δ) bestimmt und daraus das Molekulargewicht (M) des gelösten Stoffes berechnet, wie die folgende Tabelle (Auszug) zeigt:

g MoO_3/100 g H_2SO_4	Δ	M**)
0,738	$0{,}15^0$	262
0,852	$0{,}165^0$	275
0,95	$0{,}22^0$	230
1,58	$0{,}30^0$	281
2,07	$0{,}45^0$	245
2,55	$0{,}515^0$	264
3,42	$0{,}655^0$	278
4,32	$0{,}795^0$	290

Da $MoO_3 = 144$, so ist dieser Stoff in konzentrierter Schwefelsäure augenscheinlich in Form von Mo_2O_6 gelöst.

Die wässerige Lösung von Molybdäntrioxyd reagiert sauer gegen Lackmus und schmeckt scharf metallisch.

Die vorhandenen Angaben über das chemische Verhalten von Molybdäntrioxyd sind in vielen Fällen ungenau und unvollständig, so daß eine Ergänzung sehr erwünscht wäre.

Von den Reaktionen unter Ausschluß von Wasser ist in erster

*) Die Löslichkeit des nicht geglühten MoO_3 in H_2SO_4 von der Dichte 1,378 dient nach Rügenberg und Smith[256]) zur quantitativen Trennung des Molybdäns von Wolfram.

**) Berechnet unter Annahme einer molaren Erhöhung von 53,3.

Linie wichtig das Verhalten von Reduktionsmitteln gegen das Molybdäntrioxyd. Beim Erhitzen kleiner Mengen MoO_3 im Knallgasgebläse tritt starke Verdampfung ein und es verbleibt ein niedriges Oxyd (Read[194]). Elektrolyse von geschmolzenem MoO_3 gibt an der Kathode schwarzes Mo_3O_8 (?) (Buff und Wöhler[62]); nach Guichard[260]) entsteht dabei gut kristallisiertes braunes MoO_2. Die Wirkung von Wasserstoff ist bereits ausführlich beim Metall (S. 494) und dem Dioxyd (S. 495) besprochen; dort finden sich auch Angaben über die Reduktion durch Ammoniak (Ammoniumchlorid) (vgl. auch S. 525). Auch konzentriertes Hydrazinhydrat reduziert beim Erwärmen zu MoO_2[180]). Stickoxyd greift MoO_3 selbst bei 500° nicht an[201, 218]). Schwefelwasserstoff führt MoO_3 in Sulfid über (s. S. 527). Phosphorwasserstoff (PH_3) reduziert es bereits in der Kälte, schnell in der Wärme unter Bildung eines purpurroten Oxyds Mo_2O_5 (?). Arsenwasserstoff wirkt ganz analog, aber etwas langsamer[201]). Die kohlenstoffhaltigen Gase Methan, Äthylen, Acetylen, Kohlenoxyd wirken auf MoO_3 bei erhöhter Temperatur (Rotglut) reduzierend, wobei je nach den Bedingungen (Temperatur, Wirkungsdauer) zunächst niedriges Oxyd oder Metall[138, 201]), dann aber Carbid gebildet wird (vgl. S. 670). Äthan soll nicht reduzieren[201]). In Gegenwart organischer Stoffe wird MoO_3 bei Belichtung allmählich grün (Reduktion)[208]).

Kalium und Natrium reagieren mit MoO_3 beim Erhitzen unter Feuererscheinung, wobei Metall entsteht[13]); ebenso wird es von Magnesium explosionsartig reduziert[154, 201]). Zink wirkt ruhiger ein[201]) und liefert ein schwarzes, auch nach sorgfältigem Auswaschen zinkhaltiges Gemisch, wohl von niederem Oxyd mit Metall; auch Silicium reduziert MoO_3[160]). Bereits ausführlich besprochen ist die Reaktion zwischen MoO_3 und Aluminium (s. S. 495). Beim Glühen mit Kohle bildet sich Metall[13]), das aber jedenfalls mehr oder weniger Carbid enthält (vgl. auch S. 495/96).

Bei der Behandlung von Molybdäntrioxyd mit Halogenverbindungen wird im allgemeinen der Sauerstoff des Oxyds ganz oder teilweise durch Halogen ersetzt; vielfach entstehen dabei mehrere Stoffe nebeneinander. Chlor liefert mit MoO_3 in der Wärme ein Oxychlorid (H. Rose); ähnlich wirkt Schwefelchlorür[304]); Brom gibt Oxybromide[178]).

Durch Fluorwasserstoffgas bildet sich bei 300° bis 400° ein kristallisiertes flüchtiges Oxyfluorid[178]), (vgl. S. 551).

In Chlorwasserstoffgas verflüchtigt sich MoO_3 bei 150° bis 200° vollständig unter Bildung von $MoO_3 \cdot 2HCl$[55]) (s. S. 558). Diese Reaktion ist analytisch und präparativ sehr wichtig, weil sie eine völlige Trennung des Molybdäns von allen wenig flüchtigen basischen und sauren Oxyden gestattet. Viel weniger einfach verläuft die analoge Reaktion mit Bromwasserstoff[178]), bei der neben $MoO_3 \cdot 3HBr$ ein Reduktionsprodukt $Mo_2O_3Br_4$ auftritt, das aber wohl kaum einheitlich ist (s. S. 541). Jodwasserstoffgas wirkt schon in der Kälte (unter Abscheidung von Jod) reduzierend und führt bei etwa 110° zu einem Oxydhydrat $Mo_2O_5 \cdot 1{,}5H_2O$, während einheitliche jodhaltige Stoffe nicht entstehen[178]).

Die Chloride des Phosphors PCl_3 und PCl_5 liefern beim Erwärmen mit MoO_3 Molybdänchloride, -oxychloride und Doppelverbindungen, worüber aber nur qualitative Angaben vorliegen[53, 94, 114, 190, 201]) (s. auch S. 538). Siliciumchlorid $SiCl_4$ reagiert als Dampf nicht mit hocherhitztem MoO_3[201]); beim Erhitzen beider Stoffe im Einschlußrohr entstehen Chloride und Oxychloride[172]), wobei vielleicht Sauerstoff aus der Luft mitwirkte. Beim Erhitzen von MoO_3

auf Dunkelrotglut im Dampf von Tetrachlorkohlenstoff (oder $CO + Cl_2$) entsteht neben Oxychlorid auch ein Chlorid[144]). Auch mit Metallhalogenverbindungen tritt MoO_3 vielfach in Reaktion; so wird es z. B. vom Dampf des Ferrichlorids in Oxychlorid umgewandelt[56]). In Gegenwart von Sauerstoff wird durch MoO_3 Kaliumjodid völlig zerlegt, nicht aber Kaliumbromid; mit Metallchloriden wird neben Molybdat auch MoO_2Cl_2 gebildet[115, 116]); die letzte Reaktion erfolgt auch ohne Sauerstoff ganz analog bei Chloriden, Bromiden und Fluoriden. Dagegen reduziert unter Ausschluß von Sauerstoff Kaliumjodid das Molybdäntrioxyd zu einem stahlblauen, metallglänzenden, kristallisierten Oxyd Mo_4O_{11} (?). Beim Schmelzen von MoO_3 mit KCNS entsteht Molybdändisulfid[300]).

Über die Einwirkungsprodukte von flüssigem Ammoniak auf MoO_3 s. S. 650.

Die Reaktionen von MoO_3 in Gegenwart von Wasser sind im Grunde dieselben wie die der Molybdänsäurelösung oder saurer Molybdatlösungen; es werden deswegen hier nur einige erwähnt.

Suspendiertes MoO_3 wird durch naszierenden Wasserstoff (z. B. Kaliumamalgam, Zink in Salzsäure) teilweise reduziert, wobei eine dunkle (violette) Färbung eintritt[13, 285]); auch Kochen mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure soll eine schwache Reduktion bewirken*), während mit Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung und Bildung einer tiefgrünen Lösung glatte Reduktion zu Mo^V erfolgt (vgl. S. 539). Eine ganz analoge Reaktion (unter Bildung schwarzroter Lösung) tritt beim Kochen von MoO_3 mit wässeriger Rhodanwasserstoffsäure ein. Suspendiertes MoO_3 wird durch wenig Schwefelwasserstoff oder durch Schwefeldioxyd blau gefärbt[13]), mit reichlich Schwefelwasserstoff bildet es Sulfid. Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd s. S. 656.

Die schwefelsaure Lösung wird — entgegen einer älteren Angabe[104]) — im Lichte nicht reduziert (gebläut), wenn organische Stoffe ausgeschlossen werden (Eder[133])).

Hydrate des Molybdäntrioxyds.

Während die typischen Säureanhydride (SO_3, N_2O_5, P_2O_5) sehr leicht in die entsprechenden Hydrate übergehen, aus diesen oder ihren Salzen meist aber nur schwierig oder gar nicht wiedergewonnen werden können, liegen bei MoO_3 (und ähnlich bei WO_3) die Verhältnisse gerade umgekehrt: seine Hydrate sind nur unter bestimmten Verhältnissen aus den Molybdaten herstellbar, sie gehen leicht in das Anhydrid über, dies nimmt aber unter keinen Umständen wieder Wasser auf. Bekannt sind mit Sicherheit ein Dihydrat von MoO_3 und zwei verschiedene Monohydrate; weniger sicher charakterisiert sind einige wasserärmere Stoffe, die zu kolloidem Molybdäntrioxyd in naher Beziehung stehen. Wenn auch die Konstitution aller dieser „Hydrate" bisher nur wenig erforscht ist, so kann doch mit Sicherheit gesagt werden, daß sie in ihren Wechselbeziehungen sich den gewöhnlichen „Salzhydraten" nicht analog verhalten; sie zeigen tiefgreifende Unterschiede chemischer Natur, ähnlich wie sie bei den verschiedenen Phosphorsäuren auftreten.

Molybdäntrioxyddihydrat (Molybdänsäuredihydrat) $[MoO_3 \cdot 2H_2O]_x$ scheidet sich aus dem bekannten „Molybdänreagens für Phosphorsäure" häufig

*) Vielleicht nur in Gegenwart organischer Stoffe?

von selbst aus*); zu seiner Darstellung läßt man nach Millingk**) ein Gemisch der Lösung von 150 g Ammonium-(para-)molybdat in 1 l Wasser mit 1 l Salpetersäure von der Dichte 1,16 (etwa 26,5 proz.) — am besten nach Impfen mit $MoO_3 \cdot 2H_2O$ — stehen, wobei allmählich sich fast alle Molybdänsäure in Form von $MoO_3 \cdot 2H_2O$ abscheidet. Nach Parmentier[123]), der mit salpetersauren Alkalimolybdatlösungen arbeitete, dauert die Kristallisation jahrelang je nach der Konzentration und bleibt in salzsauren Lösungen ganz aus; Rosenheim und Bertheim[286]) erhielten aber das Präparat stets mit Ausbeuten von 65 bis 75 Proz. im Laufe von 3 bis 8 Wochen. Verbessert wurde die obige Vorschrift später von Rosenheim und Davidsohn[287, 329]) folgendermaßen: 1 l einer 15 proz. Ammoniumparamolybdatlösung wird bei Zimmertemperatur in 1 l einer 29- bis 30proz. Salpetersäure unter starkem Rühren eingetragen, in dem Gemisch 200 g Ammoniumnitrat gelöst und etwas $MoO_3 \cdot 2H_2O$ eingeimpft, worauf sich das Hydrat nach 8 bis 10 Tagen in fast theoretischer Ausbeute abscheidet; es wird durch Dekantieren mit Eiswasser sorgfältig gewaschen.

$MoO_3 \cdot (H_2O)_2$ bildet sich in Krusten oder mehr oder weniger gut ausgebildeten, durchsichtigen, kanariengelben, monoklinen Kristallen[123, 286, 345]), vom Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}0950:1:1{,}0664$ und dem Neigungswinkel $\beta = 90^0\,41'$; Dichte bei $15^0 = 3{,}124$ (de Schulten[288])). Sie verlieren bei gewöhnlicher Temperatur in der Luftleere 1 Mol Wasser, wobei sie sich tiefer eigelb färben; bei 200^0 wird alles Wasser entfernt[123, 286]); auch durch konzentrierte Salpetersäure tritt nach Millingk völlige Entwässerung ein. Über die Umwandlung in die Monohydrate s. unten.

Für die Löslichkeit von $MoO_3 \cdot 2H_2O$ in Wasser fanden Rosenheim und Bertheim[286]):

Temp.	g MoO_3 in 100 g Lösung	Temp.	g MoO_3 in 100 g Lösung	Temp.	g MoO_3 in 100 g Lösung
18^0	0,1065	$50{,}2^0$	0,6431	70^0	1,7048
23^0	0,1822	54^0	0,7283	$74{,}4^0$	1,7290
30^0	0,2570	59^0	1,0117	75^0	1,7300
40^0	0,4541	60^0	1,0760	79^0	1,7400
48^0	0,5980	66^0	1,4730		

Diese Zahlen stellen aber keine Gleichgewichtswerte dar; zwar werden sie übereinstimmend erhalten, wenn man das Hydrat bei konstanter Temperatur mit Wasser rührt; aber die so entstehenden gesättigten Lösungen scheiden bei tieferen Temperaturen selbst nach dem Impfen kein $MoO_3 \cdot 2H_2O$ wieder aus. Dies gilt auch von den noch stärker konzentrierten Lösungen — bis 4,29 g MoO_3 auf 100 g Lösung —, die man durch Eintragen des Stoffes in siedendes Wasser, Abkühlen und Filtrieren erhält. Die angegebene Löslichkeitslinie weist bei 70^0 einen starken Knick auf, der der Bildung eines neuen Bodenkörpers — β-Monohydrat, s. unten — entspricht; bei 50^0 ist eine merkliche Steigerung der Löslichkeitszunahme zu verzeichnen. Eine Er-

*) Vgl. z. B. Friedheim, Leitf. f. d. quant. chem. Analyse 5. Aufl., 1897, S. 251; ferner Graham[345]) und Blair u. Whitfield[204]).

**) Privatmitteilung, zitiert in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem., 6. Aufl., II, S. 170 u. 7. Aufl., III, 1, S. 904.

klärung für die erwähnten ungewöhnlichen Erscheinungen ist weiterhin (S. 569) gegeben.

Durch Ammoniumsulfat und -bisulfat erfährt die Löslichkeit eine erhebliche Steigerung (Rosenheim und Davidsohn[287]):

Lösungsmittel	Temp.	g MoO_3 in 100 g Lösung
10 Proz. $(NH_4)_2SO_4$	29,6°	1,891
10 Proz. $(NH_4)HSO_4$	31,5°	2,679
„ „	41,8°	3,322
„ „	49,7°	3,632

In den gewöhnlichen Säuren ist $MoO_3 \cdot 2H_2O$ nur wenig löslich, sehr leicht wird es dagegen von alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen und ebenso von Oxalsäure und Phosphorsäure. Im ganzen erscheint es erheblich reaktionsfähiger als das Anhydrid.

Um Aufklärung über die geschilderten Löslichkeitsverhältnisse zu erhalten, hat Rosenheim mit seinen Mitarbeitern[286, 287]) einige Eigenschaften der Lösungen von $MoO_3 \cdot 2H_2O$ näher untersucht.

Gegen Lackmus reagieren die Lösungen stark sauer; bei Dialysierversuchen verhalten sie sich durchaus normal, d. h. es tritt ungehinderte Diffusion des gelösten Stoffes ein. Das spezifische Gewicht einer 3,53proz. Lösung bei 15° war 1,029.

Für die Gefrierpunkte ergaben sich folgende Zahlen[286]), die mit den an „kolloidalen Molybdänsäurelösungen" erhaltenen einigermaßen übereinstimmen:

g MoO_3 in 100 ccm Lösung	Gefrierpunkt	Molekulargewicht	
2,364	—0,076°	576	$(MoO_3)_4 = 576$
4,2876	—0,130°	610	

Etwas andere Werte fanden Mazzucchelli und Zangrilli[384]), nämlich:

Proz. MoO_3 in der Lösung	Gefrierpunkt	Molekulargewicht im Mittel
1,44	—0,034°	$850 = (MoO_3)_6$
2,968	—0,065°	
3,419	—0,072°	

Für das molare elektrische Leitvermögen (μ) bei 25° von Lösungen mit 1 Mol $MoO_3 \cdot 2H_2O$ in v Litern wurden folgende Werte gefunden:

v =	16,56	33,12	66,24	132,48	176,1	264,96	l/Mol
$\mu_{25°}$ =	98,28	130,10	150,0	159,7	160,3	163,5	rec. Ohm

v =	352,2	529,92	704,4	1059,84	1408,8	l/Mol
$\mu_{25°}$ =	166,1	168,7	173,5	180,3	184,7	rec. Ohm.

Die Leitfähigkeit zeigt keine zeitlichen Änderungen, auch nicht nach Kochen der Lösungen[286, 287]).

Als Dissoziationskonstante der in den Lösungen von $MoO_3 \cdot 2H_2O$ enthaltenen Säure fanden Rosenheim und Bertheim[286]) aus ihrer katalytischen Wirkung auf die Spaltung von Methylacetat bei 25° k = 0,052 (Mittel-

wert von zwei Versuchsreihen), wonach es sich um eine recht stark dissoziierte Säure handelt.

Von den chemischen Umsetzungen der Lösungen ist bemerkenswert ihr Verhalten bei Zusatz von neutralen Kalium- und Ammoniumsalzen; hierbei scheiden sich nämlich die sogenannten „Oktomolybdate"*) der genannten Basen ab, z. B. $(NH_4)_2Mo_8O_{25} \cdot 13H_2O$, während die Säure (z. B. HNO_3 oder H_2SO_4) frei in der Lösung bleibt.

Wird der $MoO_3 \cdot 2H_2O$-Lösung unterhalb 20° (über Schwefelsäure) Wasser entzogen, so verbleibt schließlich eine glasige Masse, die nach längerem Trocknen noch 12,26 Proz. Wasser enthielt und die vermutlich mit dem von Graham[77]) und Ullik[92]) untersuchten Molybdänsäurekolloid identisch ist. Sie löst sich nämlich langsam in kaltem Wasser, und aus diesen Lösungen wird durch Elektrolyte ein flockiger Molybdänsäureniederschlag gefällt. Über das Verhalten beim Einengen der Lösungen oberhalb 40° siehe unten S. 573.

Die soeben erwähnte Bildung eines kolloidalen Stoffes aus den Lösungen von $MoO_3(H_2O)_2$ könnte dazu führen, diese Flüssigkeiten selbst als Kolloidlösungen zu betrachten, wodurch die Nichtumkehrbarkeit des Lösungsvorgangs seine Erklärung fände. Gegen diese Anschauung spricht aber Diffusion, Leitvermögen und Esterkatalyse, die auf die Anwesenheit einer mäßig stark dissoziierten Säure schließen lassen; da andererseits die Gefrierpunkte zu einem hohen Molargewicht des gelösten Stoffes führen, so hielt es Rosenheim für wahrscheinlich, daß die Lösungen des gelben Molybdäntrioxydhydrats eine Polymolybdänsäure $H_{2x}[(MoO_3)_4]_yO_x$, vielleicht $H_2Mo_8O_{25}$ enthalten. Die beobachteten Anomalien würden dann mit Verzögerungserscheinungen bei der Polymerisation oder Depolymerisation im Zusammenhang stehen.

Nun konnten andererseits aber L. Wöhler und Engels[383]), die die obigen Angaben durchweg bestätigten, an den Dihydratlösungen sowie an sauren Molybdatlösungen und an den aus diesen durch Diffusion entstehenden Molybdänsäurelösungen gewisse eigentümliche Kolloideigenschaften beobachten; diese Flüssigkeiten zeigen nämlich in nicht zu verdünntem Zustand deutlich den Tyndallschen Lichtkegel; sie werden zwar nicht durch Elektrolyte, wohl aber durch Gelatine ausgeflockt, und ein Überschuß von dieser bringt den entstandenen Niederschlag wieder in Lösung; sie zeigen nach dem Ausfrieren Opaleszenz, und schließlich vermögen sie geringe Mengen Wolframsäure zu lösen, die dann beim Erwärmen wieder zusammen mit erheblichen Molybdänsäuremengen — aber nie vollständig — ausfällt**). Nach diesen Beobachtungen nehmen Wöhler und Engels an, daß die Lösungen von $MoO_3(H_2O)_2$ (und überhaupt alle sauren Molybdatlösungen) die Molybdänsäure in halbkolloidaler Form enthalten, was bedeutet, daß diese Flüssigkeiten zum Teil die Eigenschaften eines echten Elektrolyten, zum Teil aber die Eigenschaften einer Kolloidlösung besitzen (vgl. S. 692 ff.).

Untersuchungen über echte Kolloidlösungen von MoO_3 liegen vor von Wegelin[419]) und Wintgen[436]) (vgl. den Abschnitt „Kolloidchemie des Molybdäns, S. 696").

*) Siehe S. 636.

**) Diese Erscheinung ist analytisch von Bedeutung, weil das Phosphorsäurereagens (saure Ammoniummolybdatlösung) gewöhnlich etwas Wolframsäure enthält, durch die dann beim Erwärmen Niederschläge entstehen.

Im Hinblick auf die große Neigung der Molybdänsäure zur Komplexbildung und mit Rücksicht auf die Frage nach der Beständigkeit derartiger Komplexe in Lösung sollen hier noch einige Messungsreihen über das Leitvermögen der Gemische von $MoO_3(H_2O)_2$ mit anderen Säuren in wässeriger Lösung nach Rosenheim und Bertheim[286]) mitgeteilt werden. In der Tabelle I sind die molaren Leitvermögen bei 25° (μ_{25}) der einzelnen Säuren für verschiedene Verdünnungen zusammengestellt; Tabelle II enthält die beobachteten Werte für das Leitvermögen der Gemische gleicher Volumina dieser Säuren und zum Vergleich die additiv aus Tabelle I (ohne Berücksichtigung einer etwaigen Beeinflussung der Dissoziation) berechneten Werte, wobei zu beachten ist, daß nach Vermischen gleicher Volumina zweier Säuren die Verdünnung eines jeden Bestandteils sich verdoppelt.

Tabelle I.

Molares Leitvermögen ($\mu_{25°}$) der einzelnen Säurelösungen in rec. Ohm.

l/Mol	$MoO_3 \cdot (H_2O)_2$	Essigsäure	Borsäure	Weinsäure	Äpfelsäure	Oxalsäure	Jodsäure
16,56	98,28	6,77	0,97	47,0	29,59	242,5	301,8
33,12	130,10	9,59	1,29	63,8	41,27	276,3	330,1
66,24	150,0	13,53	1,74	86,06	56,55	309,1	348,7
132,48	159,7	19,07	2,41	116,0	76,75	326,0	368,0
264,96	163,5	26,90	3,38	152,8	104,8	—	377,8
529,92	168,7	37,57	5,14	201,5	141,8	—	382,7
1059,84	180,3	53,46	—	254,6	185,3	—	388,5

Tabelle II.

Molares Leitvermögen ($\mu_{25°}$) der Gemische zweier Säuren in rec. Ohm.

l/Mol für jeden Bestandteil	Molybdänsäure und Essigsäure		Molybdänsäure und Borsäure		Molybdänsäure und Weinsäure	
	$\mu_{25°}$ gef.	$\mu_{25°}$ ber.	$\mu_{25°}$ gef.	$\mu_{25°}$ ber.	$\mu_{25°}$ gef.	$\mu_{25°}$ ber.
33,12	129,3	139,6	127,5	131,4	306,6	193,9
66,24	150,9	163,5	149,1	151,7	339,7	236,1
132,48	159,9	178,8	159,0	162,1	371,9	275,7
264,96	167,5	190,4	163,8	166,9	397,5	316,3
529,92	174,6	206,2	168,9	173,8	419,5	370,2
1059,84	192,9	233,7	183,0	—	442,6	434,9

l/Mol für jeden Bestandteil	Molybdänsäure und Äpfelsäure		Molybdänsäure und Oxalsäure		Molybdänsäure und Jodsäure	
	$\mu_{25°}$ gef.	$\mu_{25°}$ ber.	$\mu_{25°}$ gef.	$\mu_{25°}$ ber.	$\mu_{25°}$ gef.	$\mu_{25°}$ ber.
33,12	281,1	171,4	358,2	406,4	354	460,2
66,24	310,6	206,6	378,1	459,1	413	498,7
132,48	342,7	236,5	412,5	485,7	473,9	527,7
264,96	369,1	268,3	454,8	—	489	541,3
529,92	393,3	310,5	505,9	—	501	551,4
1059,84	424,1	365,6	569,5	—	501	568,8

Die letzte Tabelle läßt erkennen, daß das Leitvermögen der Lösungen von $MoO_3(H_2O)_2$ durch Essig- und Borsäure nur sehr wenig verändert wird

dagegen bedingen Weinsäure, Äpfelsäure (auch Mannit) eine starke Erhöhung, Oxalsäure und Jodsäure eine Erniedrigung des Leitvermögens, doch so, daß die „Additivität" mit zunehmender Verdünnung immer mehr in den Vordergrund tritt. Da nun Wein-, Äpfel-, Oxal- und Jodsäure sich alle mit Molybdänsäure zu „Komplexsäuren" vereinigen, die mindestens in Form ihrer Salze isolierbar sind, so ergibt sich, daß dieser Tatsache zwar eine starke Änderung des Leitvermögens entspricht, daß die Richtung der Änderung aber nicht vorauszusehen ist.

Während in den bisher besprochenen Fällen stets eine gleiche Anzahl Molekel der beiden Mischungsbestandteile angewandt worden war, haben Rosenheim und Bertheim[286]) das Leitvermögen von Phosphorsäure-Molybdänsäurelösungen derart bestimmt, daß sie gewogene Mengen $MoO_3(H_2O)_2$ (1 bis 12 Mole) auf 1 Mol Phosphorsäure (in $^1/_4$ molarer Lösung) auflösten*) und die so entstehenden — tiefgelben — Flüssigkeiten der Messung unterwarfen.

Molares Leitvermögen ($\mu_{25°}$) von Phosphorsäure-Molybdänsäurelösungen in rec. Ohm.

l Lösung auf 1 Mol H_3PO_4+x Mole $MoO_3(H_2O)_2$	x = 0	x = 1	x = 2	x = 3	x = 9	x = 10	x = 11	x = 12
8	93,7	205,6	290,4	371,7	783,2	800,8	806,0	761,5
16	119,7	229,3	318,9	406,1	881,6	912,4	904,8	879,2
32	150,6	261,2	348,5	435,6	946,3	980,6	985,0	977,3
64	191,3	297,2	382,5	467,0	995,6	1027	1045	1061
128	231,3	339,5	426,0	503,1	1032	1087	1129	1171
256	268,8	375,6	462,6	546,5	1076	1152	1224	1297
512	301,8	403,1	494,7	582,6	1133	1239	1346	1439
1024	328,1	429,0	525,1	615,1	1181	1299	1437	1541

An diesen Zahlen ist bemerkenswert, daß bei den konzentrierteren Lösungen für ein Verhältnis $1H_3PO_4 : 10MoO_3$ ein Maximum des Leitvermögens vorhanden zu sein scheint.

Die rein chemischen Reaktionen der Lösungen von $MoO_3 \cdot 2H_2O$ sind mit denen saurer Molybdatlösungen identisch.

Abkömmlinge von $MoO_3(H_2O)_2$ (Rosenheim u. a.[286, 287]).

Gegenüber dem wasserfreien Molybdäntrioxyd zeigt das gelbe Dihydrat eine erheblich gesteigerte Reaktionsfähigkeit, die besonders dadurch zum Ausdruck kommt, daß es unmittelbar mit ziemlich indifferenten organischen Stoffen sich vereinigt.

Oxalsäuredimolybdänsäure $H_2C_2O_4(MoO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Während eine siedende Oxalsäurelösung für 1 Mol $C_2O_4H_2$ nur 1 Mol MoO_3 löst, nimmt sie von dem gelben Hydrat fast 2 Mole auf und die Flüssigkeit liefert (nach Zusatz von Salpetersäure) die oben genannte Verbindung als weißes kristallinisches Pulver, das leicht in Wasser, Alkoholen, Aceton, nicht in Äther und Benzol löslich ist. Die Salze dieser Säure $\begin{matrix}COOMoO_2(OH)\\COOMoO_2(OH)\end{matrix}$ sind ausführlich von Rosenheim[181, 244]) untersucht worden.

*) Die Auflösung erfolgte leicht in allen Fällen.

Dimethylmolybdat $O_2Mo(OCH_3)_2$ entsteht bei Behandlung des gelben Hydrates (1 g) mit reinem, wasserfreien Methylalkohol (20 ccm) — um so schneller, je höher die Temperatur ist — in weißen, mikrokristallinen Tafeln, fast unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich in Äthylalkohol, sehr stark löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagiert sauer; sie liefert beim Einengen eine wasserlösliche glasige Molybdänsäure. Für die Gefrierpunkte der wässerigen Lösungen wurden die folgenden Zahlen gefunden[286, 287]):

g $MoO_2(OCH_3)_2$ in 16,22 g H_2O	Gefrierpunkte	Daraus berechnetes Molargewicht [$MoO_2(OCH_3)_2 = 190$]
0,4288	— 0,510°	95,9
0,8567	— 1,022°	95,0
1,1800	— 1,430°	94,1
1,5691	— 1,900°	94,2
1,8724	— 2,220°	96,2
2,2306	— 2,665°	95,4
2,6616	— 3,085°	98,4

Das molare elektrische Leitvermögen ($\mu_{25°}$) der Lösungen von $MoO_2(OCH_3)_2$ bei 25° ist folgendes[286, 287]):

$v = 16,9$	33,8	67,6	135,2	270,4	540,8	1081,6 l/Mol
$\mu_{25°} = 60,6$	76,6	88,4	97,1	102,1	104,0	107,3 rez. Ohm.

Aus diesen Zahlen folgt, daß der Ester $MoO_2(OCH_3)_2$ in Wasser weitgehend gespalten ist, daß aber die dabei sich bildende „Molybdänsäure" einen ganz anderen Charakter hat als die durch Auflösen des gelben Hydrates erhaltene Säure; es nähern sich die angeführten Zahlen für das Leitvermögen den Werten, die beim α-Monohydrat des Molybdäntrioxyds (s. unten) gefunden wurden. Bestätigt wird dies auch durch die katalysierende Wirkung auf die Methylacetatspaltung, die zu einer Dissoziationskonstante (unter Vernachlässigung des abgespaltenen Methylalkohols) $k = 0,0053$ führt; diese Zahl ist rund $^1/_{10}$ von der für gelbes Hydrat gefundenen.

Ein analoges Diäthylmolybdat konnte nicht erhalten werden, wohl aber Verbindungen mit Acetylaceton, Salicylaldehyd und Salicylsäuremethylester.

Molybdäntrioxydmonohydrat (Molybdänsäuremonohydrat) $MoO_3 \cdot H_2O$. Verbindungen dieser Zusammensetzung sind von älteren Autoren mehrfach — wenn auch unvollständig — beschrieben worden; da jedoch nach Rosenheim und Davidsohn[287]) zwei isomere oder polymere Stoffe $MoO_3 \cdot H_2O$ bestehen, so ist zurzeit nicht zu entscheiden, ob die älteren Angaben sich auf dasselbe Material beziehen, und in welchem Verhältnis sie zu den zwei Formen der letztgenannten Autoren stehen.

Ullik[85, 92]) erhielt aus einer Lösung von $MgO \cdot MoO_3 \cdot 7H_2O$ in 2 Molen Salpetersäure — nach Abfiltrieren eines weißen Niederschlages — Kristalldrusen feiner schiefer Prismen, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung des Monohydrates hatten. Vivier[145]) gewann aus einer stark salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat weiße, sehr kleine, scheinbar hexagonale Kristalle von $MoO_3 \cdot H_2O$, und dasselbe Präparat konnte er durch Erwärmen von gelbem Dihydrat mit halbverdünnter „Molybdänmischung" — nicht aber mit Wasser oder Salpetersäure — darstellen.

Die letzte Angabe ist nun nach Rosenheim und Davidsohn[287]) nicht

zutreffend; diese erhielten vielmehr beim Erwärmen einer Lösung des Dihydrates oder des festen Stoffes mit Wasser auf 40° bis 50° stets ein Monohydrat (α-Form), während in ähnlicher Weise bei 65° bis 70° die β-Form sich bildet.

α-$MoO_3 \cdot H_2O$ und β-$MoO_3 \cdot H_2O$ kristallisieren beide in weißen feinen Nadeln, die aber bei der ersten Form besser ausgebildet sind. Sie unterscheiden sich dadurch, daß das β-$MoO_3 \cdot H_2O$ mit Wasser eine milchige, sich kaum klärende und nicht filtrierbare Suspension bildet, was beim α-Hydrat nicht der Fall ist; ferner zeigen sie Unterschiede beim Entwässern: β-$MoO_3 \cdot H_2O$ verliert sein Wasser leicht und vollständig bereits bei 115°, während α-$MoO_3 \cdot H_2O$ selbst bei 220° noch nicht ganz zu entwässern ist.

Für die Löslichkeit von α-$MoO_3 \cdot H_2O$ fanden Rosenheim und Davidsohn[287]) (Auszug):

Temp.	g MoO_3 in 100 g Lsg.	Temp.	g MoO_3 in 100 g Lsg.
14,8°	0,211	45°	0,365
24,6°	0,261	52°	0,417
30,3°	0,296	60°	0,466
36,8°	0,328	70°	0,421
42,0°	0,343	80°	0,518

Die bei hoher Temperatur hergestellten Lösungen bleiben beim Abkühlen sehr lange übersättigt, verhalten sich also ähnlich wie die Lösungen des Dihydrates. Sie reagieren sauer.

Für das molare Leitvermögen (μ) bei 25° ergab sich:

$v = 31,3$	62,6	125,2	250,4	500,8	1001,7 l/Mol
$\mu_{25°} = 71,4$	89,4	95,2	96,9	100,3	104,1 rez. Ohm.

Diese Werte liegen den für Dimethylmolybdat gefundenen sehr nahe, sind aber viel niedriger als die der Lösungen des gelben Hydrates; sie deuten darauf, daß dem α-$MoO_3 \cdot H_2O$ in Lösung eine viel geringere Molekulargröße zukommt als dem letzten.

Die Bestimmung der Löslichkeit des β-$MoO_3 \cdot H_2O$ ließ sich wegen der bereits erwähnten Bildung feiner Suspensionen nicht durchführen, doch scheint die Löslichkeit mit der Temperatur zu steigen.

Für das molare Leitvermögen (μ) bei 25° der — stark sauer reagierenden — Lösungen von β-$MoO_3 \cdot H_2O$ ergab sich:

$v = 30,9$	61,9	113,8	247,7	495,4	990,9 l/Mol
$\mu_{25°} = 79,4$	91,2	97,1	100,3	103,1	103,8 rez. Ohm.

Hiernach scheinen die Lösungen von β-$MoO_3 \cdot H_2O$ mit denen von α-$MoO_3 \cdot H_2O$ identisch zu sein; sie unterscheiden sich aber wesentlich von denen des gelben Dihydrates, und dies erklärt wohl die bemerkenswerte Tatsache, daß bisher eine unmittelbare Rückverwandlung von α- oder β-$MoO_3 \cdot H_2O$ in $MoO_3 \cdot 2H_2O$ — aus dem sie leicht entstehen — nicht möglich war. Es scheinen zwischen dem Dihydrat einerseits und den zwei Formen des Monohydrates andererseits chemische Verschiedenheiten vorhanden zu sein.

Einige wasserarme Hydrate des Molybdäntrioxyds — von der Zusammensetzung $5MoO_3 \cdot H_2O$ und $9MoO_3 \cdot 2H_2O$ — sind von Ullik[85, 92]) beschrieben worden; es ist aber zweifelhaft, ob sie als chemische Individuen zu betrachten sind.

Molybdate.

Das Oxyd des sechswertigen Molybdäns, Molybdäntrioxyd, vereinigt sich mit Basen in sehr mannigfachen Verhältnissen zu Salzen, den Molybdaten. Während bei den Säuren des sechswertigen Schwefels, Selens und Tellurs durchaus die normalen und sauren Salze des Typus M_2RO_4 vorherrschen (wenngleich auch kompliziertere Salze „kondensierter" Säuren nicht selten sind), fehlen beim Chromtrioxyd alle sauren Salze, an deren Stelle die Verbindungen der Polychromsäuren treten. In noch stärkerem Maße tritt beim Molybdäntrioxyd die Neigung zur Autokomplexbildung auf, die sich in der Existenz zahlreicher Salze von Isopoly-Molybdänsäuren äußert. Nur die Wolframsäure kann in dieser Beziehung der Molybdänsäure an die Seite gestellt werden, und auch darin sind die beiden Säuren verwandt, daß sie die typischesten und beständigsten aller bekannten Heteropolysäuren bilden (vgl. den Abschnitt „Heteropolysäuren").

Die erste umfassendere Untersuchung über Molybdate rührt von Svanberg und Struve[22]) her; sie war reich an Ergebnissen präparativer Art, doch mußten die für die dargestellten Verbindungen benutzten Formeln später vielfach geändert werden. Zenker[39]), Schultze[73]), Delafontaine[81]) haben dann weitere bemerkenswerte Beiträge zur Kenntnis der Molybdate geliefert. Unser bestes Wissen von diesen Verbindungen verdanken wir aber Ullik, der in zwei klassischen Arbeiten[85, 92]) den Charakter der molybdänsauren Salze endgültig feststellte. Die letzten drei Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts brachten noch manche neue Tatsachen über diese Verbindungen, aber erst in neuester Zeit wurde ihr Studium wieder allgemeiner aufgenommen. Eine analytisch augenscheinlich einwandfreie Untersuchung von Klason[264]) über die Ammoniummolybdate leidet unter der sonderbaren Deutung der Ergebnisse (vgl. S. 575, Anm.*)), und die umfassenden Arbeiten von Terwelp[289]), Junius[315]) und Wempe[397]) lieferten zwar viele neue Angaben, sind jedoch nicht in allen Teilen überzeugend. Dagegen haben Rosenheim und Felix[404]) einen erheblichen Fortschritt in der Auffassung der Molybdate vermittelt.

Aus der großen Zahl der molybdänsauren Salze heben sich deutlich die folgenden, bereits von Ullik erkannten wichtigen Verbindungstypen heraus:

$R_2MoO_4 \cdot aq = R_2O \cdot MoO_3 \cdot aq$	Normale Molybdate	
$R_2Mo_2O_7 \cdot aq = R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot aq$	2-Molybdate	
$3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ oder		
$5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$	Para-Molybdate	
$R_2Mo_3O_{10} \cdot aq = R_2O \cdot 3MoO_3 \cdot aq$	3-Molybdate	
$R_2Mo_4O_{13} \cdot aq = R_2O \cdot 4MoO_3 \cdot aq$	4-Molybdate	Meta-Molybdate
$R_2Mo_8O_{25} \cdot aq = R_2O \cdot 8MoO_3 \cdot aq$	8-Molybdate	
$R_2Mo_{10}O_{31} \cdot aq = R_2O \cdot 10MoO_3 \cdot aq$	10-Molybdate	
$R_2Mo_{16}O_{49} \cdot aq = R_2O \cdot 16MoO_3 \cdot aq$	16-Molybdate.	

Von diesen Typen sind bisher nur die beiden ersten aus wasserfreien Systemen (Schmelzflüssen) erhalten worden, sämtliche dagegen — meist wasserhaltig — aus wässerigen Lösungen.

Die normalen Molybdate ($R_2O : MoO_3 = 1$) treten gegenüber den Polymolybdaten in bezug auf Beständigkeit etwas in den Hintergrund. Rein analytisch sind die Polymolybdate dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen das Verhältnis $MoO_3 : R_2O > 1$ ist. Da sie durchweg Wasser enthalten, so könnte

man sie — im Gegensatz zu den meist wasserfreien Polychromaten — vielfach auch als echte saure Salze (mit ersetzbaren Wasserstoffatomen) formulieren*), z. B. die Verbindung $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot aq$ als $RH(MoO_4) \cdot aq$ oder $R_2O \cdot 3MoO_3 \cdot aq$ als $R_2H_4(MoO_4)_3 \cdot aq$ usw. Hiergegen spricht aber der Umstand, daß aus derartigen sauren Salzen durch teilweise Neutralisation sich Salztypen mit ganz anderen Verhältnissen von Basis zu Säure bilden müßten, als sie bisher zur Beobachtung gekommen sind. So liefert z. B. eine Lösung von 1 Mol Natriumparamolybdat bei Zusatz von 1, 2 oder 3 Molen Na_2CO_3 zuerst nur neutrales Salz und zum Schluß wieder Paramolybdat bei der Kristallisation (Ullik). Es ist deswegen zweckmäßig, vorläufig im allgemeinen an den von Ullik aufgestellten Typen festzuhalten, womit jedoch keineswegs die Existenz noch anderer Typen oder die Möglichkeit einer zweckmäßigeren Formulierung bestritten werden soll.

Infolge einer Untersuchung von Rosenheim und Felix[404]) erweist es sich sogar schon jetzt als notwendig, zwei der erwähnten Verbindungstypen — die 4-Molybdate und die 8-Molybdate — anders zu deuten, als oben geschehen ist. Unter den Polywolframaten, die im allgemeinen den Polymolybdaten ganz analog sind, nimmt der Typus $R_2W_4O_{13} \cdot aq$ (Metawolframate) eine besondere Stellung ein; seine Eigenschaften sind von denen der übrigen Wolframate von Grund aus verschieden, woraus man schon vor langer Zeit schloß, daß die Metawolframate eine wesentlich andere Konstitution besitzen müßten als die übrigen Polywolframate. Die nähere Untersuchung (s. Wolframate) dieser Verhältnisse hat nun in der Tat gezeigt, daß die Metawolframate nicht als Salze einer Isopolysäure des Wolframs betrachtet werden dürfen, sondern daß sie sich von einer Heteropolysäure ableiten, die neben WO_3- oder W_2O_7-Resten Wasser als wesentlichen Bestandteil enthält. Nachdem dies festgestellt war, lag es nun nicht fern, ähnliche Verhältnisse auch bei den Molybdaten zu vermuten. Die genauere Prüfung der seit Ullik bekannten Verbindungstypen $R_2Mo_4O_{13} \cdot aq$ und $R_2Mo_8O_{25} \cdot aq$ hat nun in der Tat Rosenheim und Felix[404]) zu der Überzeugung gebracht, daß auch diese sich nicht von Isopolymolybdänsäuren ableiten, sondern Salze ein und derselben Heteropolysäure, der 12-Molybdänsäure-aquosäure $H_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$ (mit 6 ersetzbaren H-Atomen) sind; die Verbindungen $R_2Mo_4O_{13} \cdot aq$ müssen als normale Salze dieser Säure, $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot aq$, betrachtet werden, und $R_2Mo_8O_{25} \cdot aq$ würde den sauren Salzen $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot aq$ entsprechen.

Diese Auffassung, deren experimentelle Begründung weiter unten (S. 635) besprochen wird, bedingt nun eine Änderung der durch das obige Typenschema veranschaulichten, bisher üblichen Systematik der Molybdate: von der Gruppe der „gewöhnlichen Molybdate", der normalen und der Isopolymolybdate**), muß die Gruppe der „12-Molybdänsäure-aquate", die sich von einer Heteropolymolybdänsäure ableiten, getrennt werden; für diese Gruppe wird — in Analogie mit der üblichen Nomenklatur der Wolframate — der Name Meta-Molybdate an Stelle des ungefügen rationellen Namens benutzt werden.

*) Klason[264]) hat versucht, alle Polymolybdate auf eine „Trimolybdänsäure" $H_6(Mo_3O_{12})$ zu beziehen; dies führt jedoch keineswegs zu einer besseren Übersicht.

**) Auch einen Teil der früher als Isopolymolybdate betrachteten Verbindungen will Rosenheim neuerdings[450]) als 6-Molybdänsäure-aquate, also als Heteropolymolybdate, betrachten; es erscheint zurzeit aber noch nicht zweckmäßig, diese Anschauung der Systematik zugrunde zu legen.

Allerdings ist im folgenden diese Systematik insofern durchbrochen worden, als die 10-Molybdate und die wenig bekannten 16-Molybdate nicht bei den Isopolymolybdaten behandelt werden, zu denen sie, soweit man weiß, gehören, sondern bei den Meta-Molybdaten; es geschieht dies, weil sie zu diesen in genetischen Beziehungen stehen, und weil so gleichzeitig auch das von Konstitutionsformeln unabhängige und übersichtliche alte Typenschema nicht aufgegeben, sondern nur an einer Stelle geteilt zu werden brauchte. Es sind demnach in dem Abschnitt „Normale und Isopoly-Molybdate" alle Molybdate behandelt, in denen $MoO_3 : R_2O < 4$, während alle molybdänsäurereicheren Verbindungen sich im Abschnitt „Metamolybdate" (S. 635ff.) finden.

Normale und Isopoly-Molybdate.

Von den oben angeführten Verbindungstypen der Molybdate werden in diesem Abschnitt außer den normalen Salzen alle Polymolybdate besprochen werden, in denen $MoO_3 : R_2O < 4$ ist. Sieht man von den unsicheren Formen ab, so kommen also in Betracht die Typen:

$$R_2MoO_4 \quad R_2Mo_2O_7 \quad 3R_2O \cdot 7MoO_3 \; (5R_2O \cdot 12MoO_3) \quad R_2O \cdot 3MoO_3.$$

Diese vier Verbindungsformen sind alle — meist wasserhaltig — aus wässerigen Lösungen erhalten worden. Wie fast immer, so gilt auch hier, in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz, die Regel, daß mit Zunahme des relativen Säuregehalts der Lösung auch die sich abscheidenden festen Salze immer säurereicher werden; selbstverständlich erfolgt die Änderung in der Zusammensetzung der auskristallisierenden festen Stoffe nicht stetig, sondern so, daß innerhalb bestimmter Grenzen des Verhältnisses $MoO_3 : R_2O$ ein bestimmtes Molybdat auftritt, das bei Überschreitung der oberen Grenze des Verhältnisses durch ein säurereicheres, bei Überschreitung der unteren Grenze durch ein säureärmeres Salz ersetzt wird. Nur wenn die einzelnen Molybdate Mischkristalle bilden können, worüber experimentelle Beobachtungen bisher nicht vorliegen, wäre eine stetige Änderung des Molybdängehalts der festen Salze parallel dem der Lösung möglich. Untersuchungen über die Gleichgewichte zwischen Molybdaten und ihren Lösungen, die diese bisher nur indirekt zu erschließende Gesetzmäßigkeit sicher bestätigen würden, sind bisher noch nicht ausgeführt worden; sie wären um so wünschenswerter, als dadurch zugleich zahlenmäßig sichere Vorschriften über die Darstellung der einzelnen Molybdate erlangt würden, die bisher fehlen.

Da das hoch erhitzte Molybdäntrioxyd mit wässerigen Basen nur langsam in Reaktion tritt, so hat man Molybdate vielfach hergestellt durch Zusammenschmelzen von MoO_3 mit Basen in bestimmtem Mengenverhältnis, Lösen der Schmelze und Kristallisation der Lösung. Es ist klar, daß die Zusammensetzung von derartig bereiteten Produkten keinen Aufschluß liefert über die Frage, welche Salze aus der Schmelze der gegebenen Zusammensetzung selbst sich kristallisiert abscheiden. Dies kann vielmehr nur auf anderem Wege entschieden werden, z. B. durch die bei Legierungen soviel benutzte thermische Analyse. Bisher ist dieses Verfahren auf Molybdate jedoch nur einmal — beim System $Na_2O — MoO_3$ von Groschuff — angewandt worden, und zwar mit dem Ergebnis, daß außer dem Neutralsalz sich aus Schmelzen nur das Dimolybdat abscheidet, nicht aber irgendein anderes Isopolymolybdat. Es wäre unzulässig, dieses bei den Natriumsalzen er-

haltene Ergebnis auf andere Molybdate auszudehnen, aber es weist eindringlich darauf hin, daß man nicht berechtigt ist, die durch völliges Entwässern oder gar durch Schmelzen wasserhaltiger Molybdate entstehenden Produkte noch als „wasserfreie Salze" desselben Typus wie den Ausgangsstoff anzusehen, wie früher allgemein üblich war. Bei Entfernung des Wassers aus einem kristallwasserhaltigen Salz kann ein wasserfreies chemisches Individuum entstehen, es kann jedoch dabei auch ein völliger Zerfall der Molekel stattfinden, wenn auch das entstehende Gemisch natürlich noch die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis des Ausgangssalzes enthält. Im Hinblick hierauf wäre die genauere Untersuchung einiger Systeme $R_2O - MoO_3$ erwünscht, um festzustellen, ob noch andere Isopolymolybdate als beim Natriumsalz aus Schmelzflüssen zu erhalten sind.

Außer den oben angeführten, sicher bekannten Verbindungsformen sind gelegentlich noch einige andere beschrieben worden, über deren wirkliche Existenz Zweifel bestehen können; sie sind weiter unten der Vollständigkeit wegen mit den Hinweisen auf die bestehende Unsicherheit aufgeführt.

Echte Doppelsalze der Molybdänsäure sind bisher nur in geringer Zahl bekannt; sie entsprechen meistens dem Typus der Normalsalze. Mit den schwach basischen Metallen bilden sich statt der Doppelsalze echte Komplexverbindungen, die später besprochen werden.

Im folgenden wird zuerst eine Übersicht über Bildungsweisen und Eigenschaften der verschiedenen festen Molybdate gegeben, sodann folgt die Charakteristik der Lösungen.

Normale Molybdate $R_2MoO_4 \cdot aq$. Die allgemeinen Wege zur Darstellung sind folgende: 1. 1 Mol Basis und 1 Mol MoO_3 werden zusammengeschmolzen. 2. In einer Hydroxyd- oder Carbonatlösung wird so viel MoO_3 gelöst, daß auf $1\,R_2O$ $1\,MoO_3$ kommt, und dann die Flüssigkeit zur Kristallisation gebracht. In Wasser unlösliche Salze erhält man außer durch Schmelzen auch durch Doppelzersetzung.

Die Molybdate farbloser Basen sind farblos. Interessante Isomorphiebeziehungen bestehen sowohl zwischen Molybdaten untereinander wie zwischen ihnen und Sulfaten, Chromaten, Wolframaten usw.; sie werden bei den einzelnen Salzen erwähnt werden. Löslich sind die normalen Molybdate der Alkalimetalle, des $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Be^{\cdot\cdot}$ und $Tl^{\cdot}$, die übrigen sind in Wasser nur wenig löslich, werden aber von entsprechenden Säuren in Lösung gebracht.

Paramolybdate $3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ oder $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$. Die Verbindungen, die wir heute allgemein — in Anlehnung an die analog zusammengesetzten „Parawolframate" Laurents — als Paramolybdate bezeichnen, sind ursprünglich recht verschiedenartig formuliert worden, wie die folgende Übersicht zeigt:

	Ältere Formel:
Kaliumparamolybdat	$4K_2O \cdot 9MoO_3 \cdot 6H_2O$ [22])
Natriumparamolybdat	$4Na_2O \cdot 9MoO_3 \cdot 28H_2O$ [39])
	$Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 7H_2O$ [64])
Ammoniumparamolybdat	$2(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 3H_2O$ [22, 26])
	$(NH_4)HMoO_4 \cdot aq$ [32, 45])

Nachdem dann Lotz[41]) im Anschluß an seine Untersuchungen über Wolframate für diese Molybdate auf die Formel $3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ hinge-

wiesen hatte, zeigte Delafontaine[84]), daß die Analysen am besten mit dieser Formel übereinstimmten. Ullik[85]) schloß sich dieser Ansicht an, stützte sie durch neue sorgfältige Analysen verschiedener Salze, und in der Folge ist dann die Formulierung der Paramolybdate als $3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ in Gebrauch geblieben.

Nun ist aber für die Parawolframate vielfach auch die Formel $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ angenommen worden, die sich von der obigen, wie man leicht sieht, analytisch nur sehr wenig unterscheidet (15:35 und 15:36), so daß eine sichere Entscheidung zwischen beiden allein durch Analysen nicht getroffen werden kann. Für die Paramolybdate liegen die Verhältnisse nun ganz ähnlich; z. B. würde sich für das (wasserfrei gedachte) Natriumparamolybdat berechnen:

nach $3Na_2O \cdot 7MoO_3$ für Na_2O 15,58 Proz., für MoO_3 84,39 Proz.
„ $5Na_2O \cdot 12MoO_3$ „ „ 15,22 „ „ „ 84,78 „

Berücksichtigt man, daß Molybdän nicht einfach und genau zu bestimmen ist, und daß die Paramolybdate reichlich Kristallwasser enthalten, so erkennt man die Schwierigkeit, aus Analysen des Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzes eine Entscheidung über die Berechtigung der einen oder anderen Formel zu treffen. Für Basen mit hohem Atomgewicht wird übrigens der Unterschied zwischen beiden Formeln größer, und Junius[315]) sowie Wempe[397]) ziehen neuerdings auf Grund von Analysen des Bariumparamolybdates die Formel $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ vor; dieser Auffassung hat sich dann auch Rosenheim[450]) aus verschiedenen Gründen angeschlossen. Auch einige physikalisch-chemische Untersuchungen von Sand und Eisenlohr (s. S. 580) sollen besser mit dieser Formel in Einklang sein. Trotzdem scheint es noch nicht an der Zeit, eine Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne zu treffen, weil die beigebrachten Beweismittel keineswegs eindeutig sind.

Für die Darstellung der Paramolybdate, die wahrscheinlich nur aus wässerigen Lösungen, nicht aus Schmelzen unmittelbar zu erhalten sind, ist es am zweckmäßigsten, auf 3 Mole Basis etwa 7 Mole MoO_3 zu lösen und die Lösung zur Kristallisation zu bringen. Man kann auch den zu ihrer Bildung erforderlichen Aciditätsgrad durch Zusatz bestimmter Säuremengen zu Lösungen neutraler Molybdate oder durch deren Elektrolyse mit Diaphragma leicht herstellen. Im allgemeinen scheinen die Paramolybdate ein umfangreiches Existenzgebiet zu haben, so daß ihre Darstellung bei ziemlich wechselndem Verhältnis $R_2O : MoO_3$ gelingt; das bedeutet, daß sie in der Reihe der Molybdate eine bevorzugte Stellung einnehmen. Die unlöslichen Paramolybdate werden durch Doppelzersetzung erhalten; häufig entsteht jedoch bei dieser Reaktion nicht ein Parasalz, sondern das normale Molybdat, ähnlich wie ja auch aus Lösungen von Bichromaten durch $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ oder $Ba^{\cdot\cdot}$ normale Chromate gefällt werden; diese Erscheinung hängt natürlich mit den Löslichkeitsverhältnissen der Salze zusammen.

Leicht löslich sind die Paramolybdate der Alkalimetalle, des Ammoniums und $Mg^{\cdot\cdot}$, unlöslich dagegen die des $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$; auch diese werden von entsprechenden Säuren gelöst.

Für die Parawolframate kann als festgestellt gelten, daß bei völliger Entwässerung auch ihre Molekel zerfällt; ein gleiches scheint auch für Paramolybdate zu gelten. Das Natriumsalz hält nach Copaux[405]) von seinen 22 Molen Wasser bei 110° noch 1 Mol, bei 150° 0,5 Mole zurück, verliert das letzte Wasser aber unter 200°, also immerhin recht schwierig; Rosen-

heim[450]) fand ähnliche Zahlen; andererseits entsteht aus Schmelzen ein Paramolybdat des Natriums jedenfalls nicht (Groschuff). Diese Beobachtungen am Natriumsalz dürfen aber nicht verallgemeinert werden, und so ist es noch fraglich, ob das Wasser — wie bei den Parawolframaten — wesentlicher Bestandteil der Molekel ist. Copaux[405]) vertritt die Ansicht, daß Parawolframate und Paramolybdate nicht die gleiche Konstitution besitzen, und er formuliert jene $[H(W_2O_7)_3]R_5$, diese aber $\left[Mo\begin{matrix}(Mo_2O_7)_3\\O_3\end{matrix}\right]R_6$, wonach auch wasserfreie Paramolybdate existieren müßten*).

Rosenheim[450]) dagegen, der die Formulierung der Paramolybdate als $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ für bewiesen hält, betrachtet Wasser als wesentlichen Bestandteil dieser Verbindungen und faßt sie als 6-Molybdänsäure-aquate

$$R_5H_5[H_2(MoO_4)_6],$$

also als Heteropolymolybdate, auf; gestützt wird diese Anschauung durch Konstitutionswasserbestimmungen.

Die **Trimolybdate** $R_2Mo_3O_{10} \cdot aq$ zeichnen sich durch große Einheitlichkeit aus. Sie werden nach Ullik erhalten, indem man gelöste oder suspendierte Hydroxyde oder Carbonate mit MoO_3 völlig absättigt und die filtrierte Lösung langsam verdunsten läßt. Die zuerst gewonnene Flüssigkeit enthält zwar stets Basis und MoO_3 im Verhältnis 1 : 4, liefert aber trotzdem die Trimolybdate, wobei natürlich die Lösung sich an MoO_3 anreichern muß. Auch durch Zusatz bestimmter Säuremengen zu Lösungen von normalen oder Paramolybdaten sind die Trimolybdate zu erhalten.

Sie kristallisieren alle in verfilzten Nadeln, die bisweilen zu radialfaserigen Warzen vereinigt sind, lösen sich sehr wenig in kaltem, ziemlich stark in heißem Wasser; von geeigneten Säuren können sie alle in Lösung gebracht werden. Nach Rosenheim[450]) können sie auch als $R_4H_6[H_2(MoO_4)_6]$ formuliert werden.

Die Lösungen der normalen und der Isopolymolybdate.

Für die Beurteilung der Frage, welche Ionengattungen in den Lösungen der normalen und der Isopolymolybdate vorhanden sind, liegt nur ein sehr geringes Material vor. Nach Analogie mit den entsprechenden Salzen von Schwefel, Selen und Chrom darf man wohl annehmen, daß in reinen und alkalischen Lösungen normaler Molybdate in der Hauptsache die Ionen MoO_4'' vorhanden sind. Hierfür spricht z. B. die fast völlige Gleichheit des äquivalenten Leitvermögens ($\lambda_{25°}$) von Natriumselenat und Natriummolybdat ($^1/_2Na_2SeO_4$ und $^1/_2Na_2MoO_4$ in v l) nach Walden[140]):

	v =	32	64	128	256	512	1024	
Na_2MoO_4:	$\lambda_{25°}$ =	100,5	106,1	111,0	114,6	117,8	120,8	rez. Ohm
Na_2SeO_4:	$\lambda_{25°}$ =	100,0	105,7	111,0	114,6	117,5	120,3	„ „

Auch die von Terwelp[289]) an 0,1-äq.-Normallösungen von Natriummolybdat bei 18° bestimmte Überführungszahl von MoO_4'' $n_{MoO_4''}(18°) = 0{,}58$

*) Heteropolywolframate absorbieren nach Copaux[405]) ultraviolette Strahlung viel stärker als die einfachen Salze; analog, aber weniger differenziert, verhalten sich die Molybdate. Die Paramolybdate zeigen nun ein geringeres Absorptionsvermögen als Silicomolybdate, ein größeres als normale Molybdate und sogar als Molybdänsäureperjodate; ihre Struktur muß deswegen komplex (im weiteren Sinne) sein.

nähert sich stark dem Wert von $n_{SO_4''}(18^0) = 0{,}609$, den Goldlust*) an Natriumsulfatlösungen von 0,016 bis 0,008-äq. Normalität fand.

Wesentlich verwickelter aber müssen die Verhältnisse werden, wenn man von den normalen zu den mehr oder weniger sauren Isopolymolybdaten übergeht. Berücksichtigt man nur die sicher festgestellten Verbindungsformen Paramolybdate $[MoO_3(Mo_2O_7)_3]R_6$ und Trimolybdate $R_2Mo_3O_{10}$ und sieht ganz davon ab, daß auch in deren Lösungen die Entstehung der Metamolybdationen durchaus nicht ausgeschlossen erscheint, so wird man in einer Lösung mit dem Verhältnis $R_2O : MoO_3 = 1 : 3$ rein theoretisch mit einem Gleichgewicht aller durch völlige und teilweise Dissoziation und Hydrolyse von R_2MoO_4, $R_6[MoO_3(Mo_2O_7)_3]$ und $R_2(Mo_3O_{10})$ entstehenden Ionen und Molekeln zu rechnen haben. Es ist ganz überflüssig, die hieraus formal ableitbaren zahlreichen Möglichkeiten im einzelnen aufzuzählen, da bisher nur ein Versuch gemacht ist, experimentell über die Konstitution der Molybdatlösungen Klarheit zu schaffen.

Sand und Eisenlohr[332, 346]) wählten zu diesem Zwecke Lösungen von Ammoniumparamolybdat, dessen Formel sie im Anschluß an Junius zu $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ annahmen.

In einer ersten Versuchsreihe bestimmten sie die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration, welche eintritt, wenn Ammoniumparamolybdatlösungen mit steigenden Mengen Natriumhydroxydlösung (bekannten Gehaltes) bis zur völligen Umwandlung in normales Molybdat

$$5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 + 14NaOH \rightarrow 5(NH_4)_2MoO_4 + 7Na_2MoO_4 + 7H_2O$$

versetzt werden. Zu diesem Zwecke maßen sie die elektromotorische Kraft eines aus zwei Wasserstoffelektroden in Ammoniumparamolybdatlösung hergestellten Elementes, in dem die eine Lösung (u. U. mit etwas Zusatz von NaOH) dauernd unverändert blieb, während die andere allmählich mit NaOH neutralisiert wurde, also vom Typus:

$$Pt|H_2,\ Mo_{12}O_{41}(NH_4)_{10}(+xNaOH)|yNaOH + Mo_{12}O_{41}(NH_4)_{10},\ H_2|Pt.$$

Die Messungen liefern also nur relative Werte. Wird die erhaltene E.K. in Abhängigkeit von der Menge des Zusatzes an NaOH (in ccm) aufgezeichnet, so müßte, falls die unter Hydrolyse des Parasalzes verlaufende Neutralisation nach dem Schema

$$(Mo_{12}O_{41})^{10'} + 14OH' \rightleftarrows 12MoO_4'' + 7H_2O$$

vor sich ginge, die Änderung der E.K. im ganzen Gebiet stetig verlaufen. Tatsächlich aber setzt sich die betreffende Linie aus zwei fast geradlinigen Stücken zusammen, die einen — allerdings nicht großen — Winkel bilden. Hieraus ist zu schließen, daß die fragliche Reaktion in zwei nacheinander verlaufenden Stufen vor sich geht, d. h. unter Bildung eines „intermediären" Molybdates. Unter der Annahme einer praktisch vollständigen Ionisation des Parasalzes und des Zwischenmolybdats, sowie unter der Voraussetzung, daß ein Zerfall in stärker saure und stärker basische Molybdate ganz ausbleibt, berechnen Sand und Eisenlohr dann aus diesen Versuchen, daß bei Zusatz von Alkali zu Paramolybdatlösungen zuerst eine der folgenden Reaktionen

*) Landolt, Börnstein, Roth, Tabellen (4. Aufl.), S. 1123.

$$(Mo_{12}O_{41})^{10'} + 6OH' \rightarrow 2(Mo_6O_{22})^{8'} + 3H_2O \text{ oder}$$
$$(Mo_{12}O_{41})^{10'} + 6OH' \rightarrow 4(Mo_3O_{11})^{4'} + 3H_2O$$

stattfindet, auf die erst später die Reaktion

$$(Mo_6O_{22})^{8'} + 4OH' \rightarrow 6MoO_4'' + 2H_2O \text{ oder}$$
$$(Mo_3O_{11})^{4'} + 2OH' \rightarrow 4MoO_4'' + H_2O$$

folgt. Weitere Rechnungen machen es dann wahrscheinlich, daß das Zwischenmolybdat die Zusammensetzung $4R_2O \cdot 6MoO_3 = R_8Mo_6O_{22}$ besitzt. Hiernach würden nur die Ionen $(Mo_{12}O_{41})^{10'}$ und $(Mo_6O_{22})^{8'}$ oder $(Mo_6O_{22})^{8'}$ und MoO_4'' in erheblichen Mengen nebeneinander bestehen können.

Dasselbe Problem haben Sand und Eisenlohr dann nach einer ganz anderen Versuchsmethodik behandelt, der folgender Gedankengang zugrunde liegt:

Paramolybdatlösungen enthalten merkliche Mengen H·-Ionen; sie machen demnach aus KJ—KJO_3-Lösungen Jod frei. Das Gesetz, nach dem die Menge des freien Jods — in Abhängigkeit von den Konzentrationen des H·, des J' und des JO_3' — zunimmt, lautet nach Untersuchungen von Dushman:

$$\frac{d[J_2]}{dt} = k[H\cdot]^2 \cdot [J']^2 \cdot [JO_3'].$$

Bei dieser Reaktion verschwinden nun H·-Ionen, und wenn deren Quelle das Paramolybdat ist, so muß dies mit fortschreitender Jodabscheidung neutralisiert oder hydrolysiert werden. Da diese Neutralisation nun — nach der vorhergehenden Versuchsreihe — im Sinne der Gleichung

$$(Mo_{12}O_{41})^{10'} + 3H_2O \rightarrow 2(Mo_6O_{22})^{8'} + 6H\cdot$$

erfolgt, so läßt sich die jeweilige H·-Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen, wobei allerdings die Konstante noch unbekannt bleibt. Führt man diesen Wert für [H·] in Dushmans Gleichung ein, so läßt sich die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der Jodabscheidung in Lösungsgemischen von KJ, KJO_3 und Paramolybdat aufstellen und bei geeigneter Wahl der Anfangskonzentrationen auch integrieren, so daß damit die Versuche berechnet werden können. Die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeit der Jodabscheidung in derartigen Lösungsgemischen zeigte nun in der Tat, daß sich nach der erwähnten Gleichung Geschwindigkeitskonstanten berechnen ließen, während andere Ansätze versagten. Daraus schließen Sand und Eisenlohr, daß die oben entwickelte Anschauung über den Verlauf der Neutralisation der Paramolybdatlösungen und die Formel des Zwischenmolybdats bewiesen sei.

Nach diesen Untersuchungen würden die Verhältnisse in sauren Molybdatlösungen also folgendermaßen liegen. Reine Paramolybdatlösungen enthalten praktisch ausschließlich das Ion $(Mo_{12}O_{41})^{10'}$; wird in ihnen das Verhältnis $R_2O : MoO_3$ vergrößert, so findet im wesentlichen die Reaktion

$$(Mo_{12}O_{41})^{10'} + 6OH' \rightleftarrows 2(Mo_6O_{22})^{8'} + 3H_2O \text{ oder}$$
$$(Mo_{12}O_{41})^{10'} + 3H_2O \rightleftarrows 2(Mo_6O_{22})^{8'} + 6H\cdot$$

statt, bis nach Zusatz der entsprechenden Basenmenge praktisch nur noch die Ionen $(Mo_6O_{22})^{8'}$ vorhanden sind. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion läßt sich aus den kinetischen Versuchen zu

$$\frac{[(Mo_6O_{22})^{8'}]^2[H\cdot]^6}{[(Mo_{12}O_{41})^{10'}]} = 3{,}80 \times 10^{-31}$$

berechnen, woraus sich ergibt, daß in einer 0,01 molaren Ammoniumparamolybdatlösung die Wasserstoffionenkonzentration $[H^{\cdot}] = 1{,}17 \times 10^{-4}$ ist, was einer Spaltung von 0,19 Proz. des gelösten Salzes im Sinne der obigen Gleichung entspricht.

Erst wenn alles Paramolybdat praktisch vollständig in $R_8Mo_6O_{22}$ umgewandelt ist, tritt bei weiterer Neutralisation die Reaktion

$$(Mo_6O_{22})^{8'} + 2H_2O \rightleftarrows 6MoO_4'' + 4H^{\cdot}$$

ein. Demnach können Ionen des neutralen und des Paramolybdats in größeren Mengen nicht nebeneinander existieren.

Es ist hier nicht der Ort, die sehr verwickelten Rechnungen, die Sand und Eisenlohr zu diesen Folgerungen führen, wiederzugeben; noch kann auch in eine berechtigte Kritik ihrer Beweisführung eingetreten werden, bevor weitere experimentelle Beobachtungen vorliegen. Dagegen mögen einige Punkte hervorgehoben werden, die bei einer späteren Untersuchung der Verhältnisse saurer Molybdatlösungen oder bei Überprüfung der Sand-Eisenlohrschen Versuche beachtet werden müssen:

1. Die Voraussetzung, daß in reinen Paramolybdatlösungen kein Zerfall in säurereichere und säureärmere Ionen stattfindet, ist zu bezweifeln, weil Kaliumparamolybdat von Wasser unter Abscheidung von Trimolybdat zersetzt wird, wonach analoge Reaktionen bei allen Paramolybdaten wahrscheinlich gemacht sind.

2. Bei der noch herrschenden Unsicherheit über die Paramolybdatformel erscheint es nicht berechtigt, die ganze Beweisführung auf die eine der beiden möglichen Formeln zu stützen; es wäre rechnerisch festzustellen, ob sich nicht auch gut deutbare Ergebnisse mit der Formel $3R_2O \cdot 7MoO_3$ erzielen lassen.

3. Das Molybdat $R_8Mo_6O_{22} = 4R_2O \cdot 6MoO_3 = 2R_2O \cdot 3MoO_3$, das nach Sand und Eisenlohr den Hauptbestandteil der Lösungen zwischen normalem Molybdat und Paramolybdat ausmacht, gehört einem Typus an, der niemals — weder aus Schmelzen noch aus Lösungen — in fester Form beobachtet worden ist. Wenn auch nicht bestritten werden soll, daß gelegentlich in Lösungen Ionengattungen auftreten, denen keine festen Salze entsprechen, z. B. $HCrO_4'$ in Bichromatlösungen, so ist es doch nicht wahrscheinlich, daß solche Ionengattungen sich in so erheblichen Konzentrationen finden, daß sie praktisch allein vorhanden sein können. Überdies ist hierbei noch zu berücksichtigen, daß Ullik bei teilweiser Neutralisation von Natriumparamolybdatlösungen mit Natriumcarbonat zuerst eine Kristallisation von neutralem Molybdat — entsprechend der zugesetzten Basenmenge — erhielt, während der Rest der Lösung Paramolybdat abschied.

4. In die Sand-Eisenlohrschen Rechnungen kommt eine gewisse Unsicherheit dadurch, daß ein Ammoniumsalz mit Natriumhydroxyd neutralisiert wird. Nach allen Erfahrungen ist es auch nicht wahrscheinlich, daß Paramolybdat oder „Zwischenmolybdat" praktisch vollständig dissoziiert sind. Diese Voraussetzung ist aber für die Berechnungen wesentlich.

Im Hinblick auf diese Punkte darf man wohl sagen, daß es noch weiterer Untersuchungen bedarf, um die Konstitution der Polymolybdatlösungen aufzuklären.

Über den Einfluß, den neutrale und Polymolybdate auf das optische Drehungsvermögen von aktiven Säuren und ihren Salzen (Weinsäure, Äpfelsäure usw.) ausüben, liegt eine ziemlich umfangreiche Literatur vor; die

Ergebnisse beziehen sich aber auf die Heteropolysäuren und müssen in diesem Abschnitt nachgesehen werden.

Reaktionen der Molybdatlösungen. Das Verhalten der Molybdatlösungen zu den analytischen Reagentien ist ungemein empfindlich gegen Änderungen der Versuchsbedingungen, einerseits wegen der Wandlungsfähigkeit der Molybdationen selbst, andererseits wegen ihrer starken Neigung zur Komplexbildung und endlich wegen der in sauren Lösungen leicht erfolgenden Umwandlung in niedrigere Oxydationsstufen des Molybdäns, die dann natürlich ihre individuellen Ionenreaktionen zeigen.

Verhalten gegen Säuren. In Alkalimolybdatlösungen — falls sie nicht sehr verdünnt sind — erzeugen Chlorwasserstoff- und Salpetersäure weiße Niederschläge von sauren Molybdaten (z. B. Trimolybdat) oder Molybdänsäurehydraten, die sich im Überschuß der Säure oder bei starker Verdünnung mit Wasser wieder lösen. Schwefelsäure, Phosphorsäure sowie alle organischen Säuren (Ameisen-, Essig-, Oxalsäure) liefern die erwähnte Fällung selbst in konzentrierten Lösungen nicht. Hierfür sind augenscheinlich zwei Gründe maßgebend: 1. Relativ geringe Stärke der Säure (bei H_2SO_4, Ameisen-, Essigsäure); 2. Bildung beständiger Komplexsäuren (bei H_3PO_4, Oxalsäure). Daß in der Tat diese beiden Ursachen unterschieden werden müssen, ergibt sich daraus, daß die mit Ameisen- oder Essigsäure versetzten Lösungen durch Chlorwasserstoffsäure noch gefällt werden, während z. B. eine mit Oxalsäure versetzte Molybdatlösung durch Chlorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird.

Fällungsreaktionen mit Kationen. Aus reinen Lösungen normaler Molybdate werden von $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ die entsprechenden weißen Metallmolybdate gefällt; auch in Paramolybdatlösungen entstehen durch dieselben Kationen Niederschläge, die aber nur zum Teil Paramolybdate, zum Teil auch normale Molybdate sind. Da die Metallmolybdate sich alle in starken Säuren lösen, so bleiben diese Reaktionen in deren Gegenwart aus, aber natürlich auch dann, wenn komplexbildende Säuren, z. B. H_3PO_4, H_3AsO_4, Weinsäure, Oxalsäure zugegen sind.

Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Sulfide. Neutrale und alkalische Molybdatlösungen werden durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid gelb bis braunrot gefärbt infolge der Bildung von Sulfomolybdaten; diese werden von Säuren unter Abscheidung von Molybdänsulfiden zersetzt. In sauren Molybdatlösungen erzeugt Schwefelwasserstoff — auch in Gegenwart von viel Oxal- oder Weinsäure — einen braunen Niederschlag von MoS_3; diese Reaktion ist wichtig zur Bestimmung von Molybdän- neben Wolframsäure, die dabei durch Weinsäure in Lösung gehalten werden muß und von Schwefelwasserstoff dann nicht gefällt wird.

Verhalten gegen Reduktionsmittel. Saure Molybdatlösungen werden von allen Reduktionsmitteln leicht verändert, wobei verschiedene intensive Färbungen auftreten: zuerst blau, dann grün, schließlich braun. Von der Pfordten[128]) fand in salz- und schwefelsauren Molybdatlösungen bei Reduktion mit Zink die Farbfolge: gelb, grün, rot, dunkelgrün, rotbraun, wobei die letzte Stufe nur unter Luftausschluß mit sehr wenig Molybdat erreicht wird. Die grüne Farbe entspricht dem Mo^{V}, die braune wahrscheinlich Gemischen von Mo^{IV} und Mo^{III}.

Bis zu welchem Grade die Reduktion erfolgt, hängt natürlich vom Reduktionsmittel, dann aber auch in hohem Maße von der Konzentration des Molybdats und der freien Säure, von Temperatur, Einwirkungsdauer usw. ab.

Es erübrigt sich deswegen, die älteren qualitativen Angaben über die reduzierende Wirkung von Zn, Sn, $SnCl_2$, Cu, $Fe^{\cdot\cdot}$, SO_2, H_2S, Hydrazin, Hydroxylamin im einzelnen anzuführen. Hervorgehoben mag werden, daß HJ beim Kochen quantitativ bis Mo^V (dunkelgrün in stark salzsaurer Lösung) reduziert. Durch Molybdänmetall erfolgt in neutraler und schwach saurer Lösung nach Guichard[351]) nur Bildung von Molybdänblau; erst wenn die Flüssigkeit 20 Proz. HCl oder 56 Proz. H_2SO_4 enthält, geht Reduktion bis Mo^V vor sich. Mit Zn, Cu und Natriumamalgam gelangt man bis Mo^{III}. Miller und Frank[291]) konnten dagegen in dem sehr intensiv wirkenden „Zinkreduktor" nur eine Reduktion erreichen, die etwa $Mo_{21}O_{37}$ entspricht (Mo^{III} wäre $Mo_{24}O_{36}$).

Der Verlauf der elektrolytischen Reduktion wird S. 586 geschildert werden; über den Gang der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von platiniertem Platin hat Eggert[421]) Versuche ausgeführt.

Auch alkalische Molybdatlösungen werden von starken Reduktionsmitteln, z. B. Stannitlösungen, Hydrazinhydrat unter intensiver Färbung reduziert; der Verlauf dieser Reaktion ist noch weniger übersichtlich als in sauren Lösungen, weil dabei unlösliche Hydroxyde des reduzierten Molybdäns ausfallen. Über die Reduktion von Molybdatlösungen durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumsol ist bereits bei $Mo(OH)_3$ und $Mo(OH)_4$ berichtet worden.

Für analytische Zwecke sind übrigens die Reduktionsmittel kaum brauchbar, weil mehrere andere Elemente (W, Ti, V) ganz ähnlich gefärbte Reduktionsprodukte liefern.

Besondere charakteristische Reaktionen.

1. Die bekannte Reaktion auf Phosphation mit Molybdatlösung läßt sich umgekehrt auch als charakteristische Reaktion auf Molybdat betrachten und dementsprechend verwenden. Wird eine stark salpetersaure Molybdatlösung mit wenig Phosphat und viel Ammoniumnitrat versetzt, so entsteht eine kanariengelbe Färbung besonders beim Erwärmen, und wenn nicht allzuwenig MoO_4'' vorhanden war, so bildet sich ein Niederschlag des wenig löslichen Ammonium-Molybdänsäurephosphats $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Die Ausführung der Reaktion zum Nachweis des Molybdats erfordert einige Vorsicht, da sie versagt, wenn zu viel PO_4''' zugesetzt wird. Ferner wird die Empfindlichkeit der Reaktion stark herabgesetzt durch Cl'-Ionen, Weinsäure und andere organische Stoffe, die reduzierend wirken. (Arsenate verhalten sich den Phosphaten ganz ähnlich.) Diese wichtige Reaktion ist von Struve[24]) aufgefunden worden.

2. Sehr charakteristisch ist das Verhalten von Molybdatlösungen gegen Rhodanide, das vom präparativen Standpunkt bereits bei Mo^V (S. 543) besprochen wurde. Wie Braun[74]) fand, färbt sich eine salzsaure Molybdatlösung durch Rhodanide gelb; wird dann aber ein Reduktionsmittel zugegeben (z. B. Zn oder $SnCl_2$), so tritt eine sehr intensive karminrote Färbung auf, die beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht. Die Reaktion beruht auf Bildung einer Rhodanverbindung von Mo^V. Wenngleich der Zusatz eines Reduktionsmittels nicht unbedingt erforderlich ist, da CNS' selbst bereits reduzierend wirkt, so ist er für den Nachweis von Molybdaten doch zu empfehlen. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

3. Bei Zusatz von Kaliumxanthogenat zu schwach sauren Molybdatlösungen entsteht eine zuerst hellgelbe bis fleischfarbige Färbung, die bald, besonders beim Schütteln, schön violett wird. Diese Reaktion gestattet den Nachweis von Molybdaten noch in sehr großer Verdünnung; ihr Wesen ist bisher noch unaufgeklärt (Siewert[80]), Malowan[470])). Die Reaktion gelingt bei Anwendung beliebiger Mineralsäuren; sie gestattet noch deutlichen Nachweis von 0,01 mg MoO_3 in 1 ccm; die färbende Substanz läßt sich durch Äther und viele andere organische Flüssigkeiten ausschütteln (Koppel[471])).

4. Eine Lösung von Phenylhydrazin (1 Teil) in 50proz. Essigsäure (4 Teile) gibt beim Erhitzen mit verdünnten Molybdatlösungen nach Spiegel und Maas[294]) eine intensive rote Färbung, die in Äthylacetat oder Chloroform übergeht. Die Reaktion gelingt nur, wenn ein sehr erheblicher Überschuß von Phenylhydrazin vorhanden ist. Wolframate, Vanadate, Arsenate, Antimonate, Chromate sowie Salze von Sn, Fe, Mn und U geben diese Reaktion nicht, deren Natur noch nicht weiter aufgeklärt ist.

5. Durch Wasserstoffperoxyd werden saure Molybdatlösungen gelb gefärbt, indem sich Permolybdate bilden. Diese Reaktion wird weiterhin näher besprochen werden (S. 656 ff.).

Unterscheidungsreaktionen der einzelnen Molybdationen, wie sie z. B. bei den verschiedenen Phosphorsäuren bestehen, sind mit Sicherheit nicht bekannt. Nach Ullik[85]) wird durch Kaliumferrocyanidlösung die Lösung eines normalen Molybdats nicht verändert; Trimolybdate werden hellrot, Tetramolybdate dunkelrot gefärbt und Oktomolybdate werden rotbraun gefällt; diese Reaktionen gelten aber nur für die Lösungen reiner Salze, sie werden bei der leichten Veränderlichkeit der Molybdationen durch Zusätze anderer Stoffe jedenfalls leicht gestört und sind für den Nachweis verschiedener Molybdationen nebeneinander ganz ohne Bedeutung. Würden charakteristische Reaktionen für die verschiedenen Ionengattungen aufgefunden, so wäre damit die Frage nach der Konstitution der Molybdatlösungen erheblich ihrer Lösung näher gebracht.

Elektrolyse der Molybdatlösungen. Die Elektrolyse alkalischer, neutraler oder schwach saurer Molybdatlösungen verläuft nach den Untersuchungen von Terwelp[289]) und Junius[315]) ganz normal: das Molybdation wandert zur Anode, und wenn die Elektrolyse ohne Diaphragma ausgeführt wird, so muß einer Anreicherung von Molybdän an der Anode durch die einsetzende natürliche Diffusion, durch Strömungen usw. alsbald ein Ziel gesetzt sein. Wird dagegen mit Diaphragma elektrolysiert, so steigt der relative Gehalt an Molybdän in der Anodenflüssigkeit an, und je nach Stromstärke und Dauer der Elektrolyse bilden sich verschiedene Isopolymolybdate, die aus der Anodenlösung kristallisiert gewonnen werden können, ja es kann sogar zur Bildung von Metamolybdat und zur Abscheidung von $MoO_3(H_2O)_2$ kommen. Angaben über die Darstellung einzelner saurer Molybdate durch elektrolytische Verfahren finden sich weiter unten bei den einzelnen Salzen.

Eine primäre kathodische Reduktion in alkalischen Molybdatlösungen kann nach dem Voraufgehenden naturgemäß nicht erfolgen; aber bereits in neutralen oder schwach sauren Molybdatlösungen (also auch in Polymolybdat- und vielleicht in schwach ammoniakalischen Lösungen) kann der kathodisch entwickelte Wasserstoff Reduktionswirkungen ausüben. So beobachteten außer älteren Autoren Hampe[150]), Marchetti[247]) und Schucht[125]) bei Elektrolyse schwach saurer Molybdatlösungen an der Kathode die Bildung von blauem

Molybdänoxyd, und Schucht[117]) gibt sogar an, daß aus ammoniakalischen Molybdänsäurelösungen das Element quantitativ als Oxyd abscheidbar ist; doch wird dies von Heidenreich[222]) bestritten. Andererseits fanden Hampe[130]), Péchard[191]), Smith[136]) und Smith und Hopkinson[131]) bei Elektrolyse schwach saurer Lösungen die Bildung eines schwarzbraunen Oxyds*) $[Mo(OH)_3]$ (?); und Kollock und Smith[267]) konnten diese sich auf der Kathode in fester Schicht absetzende Verbindung zur quantitativen Bestimmung des Elements aus schwach schwefelsauren Lösungen bei 60° bis 80° benutzen. Chilesotti und Rozzi[319]) sowie Junius[315]) und Terwelp[359]) haben dies Verfahren nachgeprüft und seine Anwendbarkeit bestätigt; die beiden letzten zogen aber vor, in schwach salzsaurer Lösung zu arbeiten. Vgl. auch S. 507.

Wenn demnach auch unter den angegebenen Bedingungen Molybdat in geringen Mengen reduzierbar ist, so findet eine für präparative Zwecke verwendbare durchgreifende Reduktion doch nur in stark sauren Lösungen statt. Hierauf deutet schon die Formulierung dieses Vorganges,

$$MoO_4'' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O + \oplus,$$

die erkennen läßt, daß die Reduktion unter starkem Verbrauch von Wasserstoffionen vor sich geht.

Die elektrolytische Reduktion von Molybdäntrioxyd- oder sauren Molybdatlösungen**) ist zuerst für präparative Zwecke von Chilesotti[310]) durchgeführt worden; später hat er dann[338]) diese Reaktion eingehender vom physikochemischen Standpunkte untersucht und ist dabei zu den folgenden Ergebnissen gekommen:

Bei durchgreifender kathodischer Reduktion von mehr oder weniger stark sauren Lösungen des Molybdäntrioxyds in einer mit Diaphragma ausgerüsteten Zelle gelingt es schließlich, das gesamte Molybdän in die dreiwertige Form überzuführen. Bei Anwendung von Flüssigkeiten, die 9-n- bis 7-n-Salzsäure enthalten, färbt sich die Lösung im Verlauf der Reduktion zuerst rein grün (Mo^V), dann braun, schließlich orangerot. In weniger sauren Lösungen (4-n-HCl) sind die Färbungen gelb — dunkelbraun — braunrot — olivengrün; diese Farbfolge tritt auch in 3-n-Schwefelsäure auf. Sowohl die orangeroten wie die olivengrünen Lösungen enthalten ausschließlich Mo^{III}. Die olivengrünen Lösungen oxydieren sich leicht (unter Wasserzersetzung, besonders in Gegenwart von Platin) und werden dabei braunrot. Die orangeroten Lösungen von Mo^{III} sind wesentlich beständiger. Die Ursache des Farbenunterschiedes der stark und schwach sauren Lösungen sowie ihre verschiedene Beständigkeit kann vielleicht so gedeutet werden, daß die orangeroten Lösungen Komplexe enthalten, welche den ähnlich gefärbten festen Komplexsalzen $MoCl_3 \cdot 3RCl$ entsprechen, während in den grünen Lösungen die Ionen von Mo^{III} stark vertreten sind. Der Farbumschlag dieser Flüssigkeiten nach Purpurrot bei geringer Oxydation hängt möglicherweise mit der Existenz verschiedener isomerer Formen von $MoCl_3$ zusammen, ähnlich wie bei den Hydraten von Chromichlorid.

Während bei hinreichend langer Versuchsdauer Endergebnis und äußere Erscheinungen bei der Reduktion saurer Molybdatlösungen — von einer Aus-

*) Über die Entstehung von Molybdänmetall s. S. 497.

**) Hampe[130]) hat zuerst die elektrolytische Reduktion von Molybdänpentachloridlösungen zu Molybdäntrichlorid beobachtet.

nahme abgesehen — im allgemeinen unverändert bleiben, ist die zeitliche Änderung der Stromausbeute- und der Potentiale sehr wesentlich von den Versuchsbedingungen abhängig, und zwar hauptsächlich von der Natur und der Konzentration der Säure, der Konzentration des Molybdäntrioxyds, dem Kathodenmaterial, der Temperatur und der Stromdichte.

Bei salzsauren Lösungen mit Quecksilberkathoden, die am eingehendsten untersucht sind, liegen die Verhältnisse folgendermaßen, wobei zu bemerken ist, daß die Versuche bis zur Beendigung der Reduktion fortgesetzt wurden (vgl. Fig. 28, S. 588).

Einfluß der Stromdichte D_K.

(Quecksilberkathode, 3,35 Proz. MoO_3 in 9-n-HCl, t = 18 bis 20°.)

D_K	Stromausbeute
0,023 A/qcm	38,48 Proz. (Kurve 1)
0,047 „	23,48 „
0,094 „	20,16 „ (Kurve 2)

Wie zu erwarten, fällt die Stromausbeute mit steigender Stromdichte.

Einfluß der MoO_3-Konzentration.

(Quecksilberkathode, 9-n-HCl, D_K = 0,047 A/qcm, t = 18 bis 20°.)

MoO_3	Stromausbeute
1,65 Proz.	24,34 Proz.
3,35 „	23,48 „
10,0 „	39,25 „

Es steigt also die Stromausbeute mit steigender Konzentration des Depolarisators.

Einfluß der Säurekonzentration.

(Quecksilberkathode, 3,35 Proz. MoO_3 in HCl, D_K = 0,047 A/qcm, t = 18 bis 20°.)

HCl	Stromausbeute
1,8-n	30,35 Proz.
4-n	18,92 „ (Kurve 3)
5-n	16,50 „
6-n	19,16 „
9-n	23,48 „

Nach diesen Zahlen tritt bei etwa 5-n-HCl für die Stromausbeute ein schlechtester Wert auf, woraus zu schließen ist, daß in dem untersuchten Konzentrationsbereich eine Änderung des Reaktionsmechanismus eintritt. Dies bestätigen auch die einzelnen Stromausbeute-Zeit-Kurven (Fig. 28, n. S.), die bei höheren Säurekonzentrationen normal verlaufen, bei 5-n-, 4-n- und 1,8-n-HCl aber eine nach oben gerichtete Spitze zeigen, die um so früher eintritt und um so höher liegt, je verdünnter die Säure ist (siehe Kurve 3). Bedingt ist dies wahrscheinlich durch die besonders bei geringen Salzsäurekonzentrationen nachweisbare Bildung von Molybdänamalgam, das infolge seines erheblichen Reduktionsvermögens den normalen Abfall der Stromausbeute bei gewissen Konzentrationen steigern kann.

Je höher die Temperatur ist, um so schneller und mit höherer Ausbeute erfolgt die Reduktion ohne Änderung des Vorgangs.

Für den Verlauf der Reduktion saurer Molybdatlösungen ist das Material der Kathode von wesentlichem Einfluß. Das bei allen bisher beschriebenen Versuchen benutzte Quecksilber liefert durchaus nicht die besten Er-

gebnisse; es wird vielmehr in 9-n-HCl von Blei, Platin und Zinn erheblich übertroffen, wenn die übrigen Umstände gleich sind. Die Unterschiede zeigen sich besonders deutlich in einer 4-n-HCl-Lösung:

(3,5 Proz. MoO_3 in 4-n-HCl, $D_K = 0{,}042$, $t = 18$ bis 20^0.)

Kathodenmaterial	Stromausbeute	
Platiniertes Platin	10,62 Proz.	
Blei	74,53 „	
Zinn	66,87 „	(Kurve 4)
Blankes Platin	51,73 „	
Quecksilber	18,9 „	

Blei und Zinn verhalten sich sehr ähnlich und äußerst günstig; dies hängt wohl damit zusammen, daß die beiden Metalle zum Teil in Lösung gehen und sich später wieder auf der Kathode abscheiden; die elektrochemische Reduktion wird jedenfalls durch die rein chemische Wirkung unter-

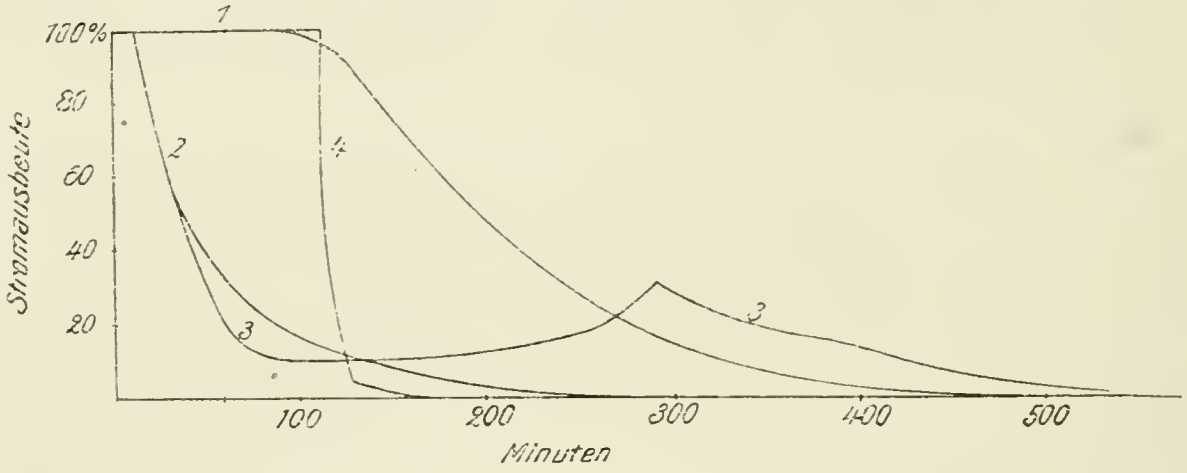


Fig. 28. Elektrolytische Reduktion salzsaurer Molybdänsäurelösung.

1. Hg-Kathode, 3,35 Proz. MoO_3, 9-n-HCl, $D_K = 0{,}023$, $t = 18$ bis 20^0
2. „ „ „ $D_K = 0{,}094$, „
3. „ „ 4-n-HCl, $D_K = 0{,}047$, „
4. Sn-Kathode, 3,5 Proz. MoO_3, „ $D_K = 0{,}042$, „

stützt (Blei und Zinn reduzieren langsam allein auch zu Mo^{III}). Die Reduktion an blankem Platin wird dadurch verwickelt, daß sich metallisches Molybdän abscheidet, wodurch die Stromausbeute-Zeit-Kurve eine ähnliche Gestalt erhält wie Kurve 3. Ganz abweichend verhält sich platiniertes Platin; an ihm findet die Reduktion bis Mo^V mit vorzüglicher Stromausbeute statt; eine weitere Reduktion kann aber überhaupt nicht mehr erzielt werden, weil die frühzeitig eintretende Wasserstoffentwicklung die Ausbildung eines entsprechend hohen Potentials verhindert.

Die Reduktion schwefelsaurer Molybdatlösungen verläuft, wie bereits erwähnt, im großen und ganzen wie bei den salzsauren Lösungen; im einzelnen treten aber mancherlei Eigentümlichkeiten auf, die zum Teil noch ungeklärt sind, zum Teil auf das besondere Verhalten des Elektrodenmaterials gegen Schwefelsäure zurückzuführen sind. So verläuft z. B. am Zinn die Reduktion völlig wie in salzsaurer Lösung, während Blei sich wie eine unlösliche Kathode verhält.

Die elektrolytische Reduktion oxalsaurer Lösungen verläuft gleichfalls bis zur Bildung von dreiwertigem Molybdän, dessen Lösungen aber, wohl in-

folge von Komplexbildung, braungelb gefärbt sind. Durch die Oxalsäure wird die Reduktion kaum gestört. Der Unterschied der Kathodenmaterialien ist weniger deutlich als in salzsaurer Lösung, doch verhalten sich sowohl Blei wie Zinn als unangreifbare Elektroden.

Die Bestimmung der Stromausbeute bei der kathodischen Reduktion saurer Molybdatlösungen läßt zwar deutlich erkennen, wie die aufgewendete Stromarbeit unter den besonderen Versuchsbedingungen ausgenutzt wird, gibt aber keinerlei Auskunft über den Reaktionsmechanismus, wenn man davon absieht, daß die verschiedenen Färbungen auf eine in mehreren Stufen verlaufende Reaktion deuten. Welches diese Stufen sind, konnte aus Bestimmungen der **Potentiale** der verschieden weit reduzierten Lösungen gegen Platin (Reduktionspotentiale) ermittelt werden.

Die erwähnte mehrfache Farbänderung der Lösungen während der Reduktion läßt es ausgeschlossen erscheinen, daß ein direkter Übergang von Mo^{VI} (MoO_4'') in Mo^{III} stattfindet. Folgende Arten des Reaktionsverlaufs erscheinen dann möglich:

$$MoO_4'' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O + \oplus \quad \text{oder} \quad MoO_4'' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O + 2\oplus$$
$$Mo^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \oplus \qquad \text{oder} \qquad Mo^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot} + 2\oplus$$
$$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot} + \oplus$$

Für jeden dieser Vorgänge besteht ein bestimmtes Potential, dessen Wert durch das Konzentrationsverhältnis der an dem Vorgang beteiligten Ionengattungen stetig verändert wird. Treten die angegebenen Reduktionsstufen streng getrennt auf, so muß die Kurve, die die Abhängigkeit des Reduktionspotentials der Lösung von ihrem Reduktionszustand darstellt, solange derselbe Vorgang stattfindet, stetig verlaufen; und eine Unstetigkeit (Knick) wird eintreten, wenn ein Vorgang durch den anderen abgelöst wird. Anders wird es sein, wenn mehrere Vorgänge gleichzeitig verlaufen, was bei entsprechender Lage der Reduktionspotentiale möglich erscheint; dann werden aber auch die verschiedenen Vorgänge nicht oder nur undeutlich in den Potentialwerten zum Ausdruck kommen.

Die Ergebnisse einiger Messungen an 3,5proz. MoO_3-Lösungen in 9-n-HCl (Kurve 1), in 4-n-HCl (Kurve 2) und in 2,7-n-HCl (Kurve 3) sind in der Fig. 29 (S. 590) dargestellt, in der die Abszissen die Wertigkeit des gelösten Molybdäns (also etwa die zur Oxydation erforderlichen Mengen Kaliumpermanganat) und die Ordinaten die Potentiale der betreffenden Lösungen darstellen (Potential der Normalkalomelelektrode $= +0{,}56$ gesetzt). Diese Kurven zeigen sehr deutlich, daß ein Knick eintritt, wenn alles Molybdän der Lösung in den fünfwertigen Zustand übergegangen ist; jedenfalls ist also die erste Stufe der Reaktion der Vorgang

$$MoO_4'' + 8H^{\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O + \oplus;$$

dann aber erfolgt nicht die Reaktion $Mo^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \oplus$, weil bei 4 ein deutlicher Knick fehlt; vielmehr tritt entweder sogleich der Vorgang

$$Mo^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot} + 2\oplus$$

ein, oder aber die Reaktionen $Mo^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \oplus$ und $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot} + \oplus$ verlaufen nebeneinander.

Der ziemlich erhebliche Richtungswechsel der drei Kurven zwischen den Ordinaten 5 und 3, der um so eher eintritt, je verdünnter die Säure ist, kann

in dem letzten Sinne gedeutet werden, wenn man annimmt, daß Mo^{IV} nur in sehr stark sauren Lösungen einigermaßen beständig ist; die erste Möglichkeit, die Chilesotti selbst für wahrscheinlich hält, der die Richtungsänderung mit dem Auftreten kleiner Mengen von Mo^{II} in Zusammenhang bringt, ist deswegen nicht recht einleuchtend, weil die elektrolytische Reduktion durchaus nicht über die Stufe Mo^{III} hinausgeht und weil beim Übergang der grünen Mo^{V}-Lösung (in 4-n-HCl) in die gleichfalls grüne Mo^{III}-Lösung das Auftreten der braunen Zwischenfarbe keine Erklärung fände. Die chemische Untersuchung der zwischen Mo^{V} und Mo^{III} liegenden Lösungen ist nicht so weit fortgeschritten, daß man daraus ihre Natur erschließen könnte.

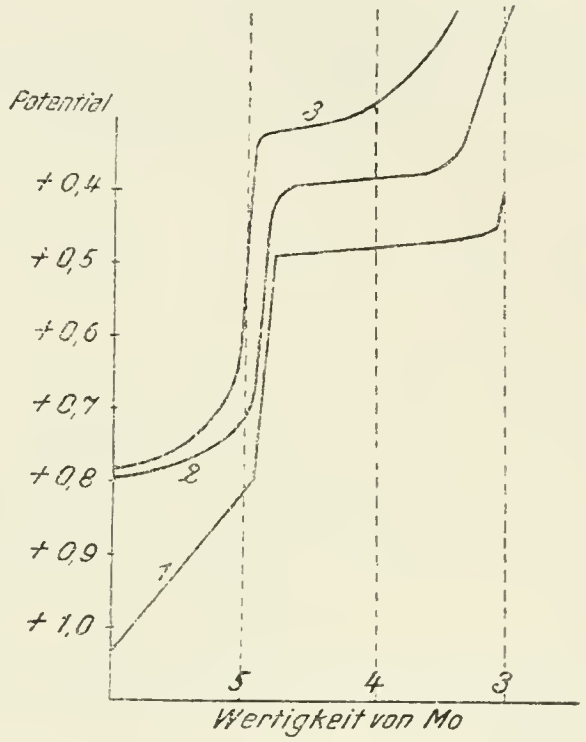


Fig. 29. Reduktionspotentiale bei elektrolytischer Reduktion salzsaurer MoO_3-Lösung. (Normalelektrode = + 0,56.)

1. 3,5 Proz. MoO_3, 9-n-HCl
2. „ 4-n-HCl
3. „ 2,7-n-HCl

Es ist nicht möglich, aus den angeführten Potentialmessungen brauchbare Werte für die Normalpotentiale der einzelnen Reduktionen abzuleiten. Schon die offenbar starke Abhängigkeit der Potentiale von der Säurekonzentration verhindert einen solchen Versuch; dann aber auch der völlige Mangel an Angaben über die Dissoziation der Molybdänverbindungen der einzelnen Oxydationsstufen, der durch die bekannte weitgehende Hydrolyse und Komplexbildung noch erheblich verstärkt wird. Sicher ist, daß mit abnehmender Konzentration der Salzsäure überall das Reduktionsvermögen der Lösungen steigt.

Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der elektrolytischen Reduktion wurden von Chilesotti Messungen über das Kathodenpotential während des Stromdurchganges ausgeführt, die jedoch keine wesentlichen Ergebnisse für die Deutung der Molybdänsäurereduktion geliefert haben.

Über das Verhalten von Molybdaten und Molybdatlösungen bei Belichtung liegt eine ganze Reihe von Beobachtungen vor, die im wesentlichen dahin gehen, daß Molybdate in Gegenwart von organischen Stoffen im Licht unter Blaufärbung reduziert werden. Dieses Verhalten kann zur Erzeugung photographischer Bilder benutzt werden, die sich auch fixieren lassen. Über die einzelnen Reaktionen siehe Eder*), sowie unter Molybdänblau S. 624.

Thermochemie der Molybdate. Die wenigen vorhandenen Angaben über Wärmetönungen von Reaktionen, an denen Verbindungen des Mo^{VI} beteiligt sind, werden im folgenden zusammengestellt (bezogen auf je 1 Mol):

$Mo + 3O \rightarrow MoO_3$ (fest) + 166140 cal (konst. Vol.) | Delépine[296]),
" " 167000 " (konst. Druck) |
" " 168576 " (konst. Vol.) Lederer[394]),
" " 181500 " (" " Mixter[392]),

$MoO_2 + O \rightarrow MoO_3$ (fest) + 38700 cal |
$Mo + Na_2O + 3O \rightarrow Na_2MoO_4$ + 263400 " | Mixter[392]),
$MoO_2 + Na_2O + O \rightarrow Na_2MoO_4$ + 120600 " |
$MoO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2MoO_4$ + 81936 " |

H_2MoO_4 (gelöst) + 2NaOH $\rightarrow$ Na_2MoO_4 (gelöst) + 21728 cal Pissarjewsky[255]).

Katalytische Wirkung von Molybdaten. Die Fähigkeit zur Beschleunigung oder Verzögerung von Reaktionen ist bei Molybdänsäure und Molybdaten recht häufig beobachtet worden. Die Reaktionen

$$HBrO_3 + 6HJ \rightarrow HBr + 6J + 3H_2O \text{ (Schilow[238])) und}$$
$$2HJ + H_2O_2 \rightarrow 2J + 2H_2O \text{ (Brode[269]))}$$

werden durch Molybdänsäure stark beschleunigt; beide sind recht ausführlich untersucht worden. Auch die Geschwindigkeiten der Oxydation von Natriumsulfit (Titoff[297])) sowie der Zersetzung von Wasserstoffperoxyd werden durch Molybdänsäure erhöht; dagegen wird die Geschwindigkeit der Reduktion von Schwefelsäure durch elementaren Wasserstoff durch Zusatz von MoO_3 verringert (Milbauer[354])). Eine höchst interessante katalytische Wirkung der Molybdate fand Abel[402]) bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Thiosulfat in essigsaurer Lösung. Während nämlich ohne Katalysator oder in Gegenwart von Jodionen diese Reaktion im Sinne der Gleichung

$$H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} \rightarrow S_4O_6'' + 2H_2O$$

quantitativ verläuft, wird sie in Gegenwart von MoO_4'' — schon in sehr geringen Mengen — „abgelenkt", so daß sich neben Tetrathionat auch Sulfat bildet, und durch Steigerung der Molybdänsäuremengen kann die Reaktion

$$4H_2O_2 + S_2O_3'' \rightarrow 2SO_4'' + 2H^{\cdot} + 3H_2O$$

zur weitaus vorherrschenden werden. Näher untersucht wurde diese Reaktion von Abel und Baum[407h]).

Die einzelnen Molybdate.

(Hier werden zunächst alle Salze besprochen, in denen das Verhältnis $MoO_3 : R_2O < 4$ ist.)

Lithiummolybdate. Normales wasserfreies Lithiummolybdat Li_2MoO_4 erhielt Delafontaine[86]) durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von

*) Handbuch der Photographie (3. Aufl., 1906) I, 2 (Photochemie), S. 181.

Li_2CO_3 und MoO_3. Es kristallisiert nach Ephraim und Brand[372]) auch aus den Lösungen des normalen Salzes, wenn diese bis zur Kristallisation heiß eingedampft werden, in nadelförmigen, scheinbar monoklinen Kristallen, die sich stark in Wasser lösen.

Das Hydrat $Li_2MoO_4 \cdot {}^2/_5 H_2O$ hat Rammelsberg[83]) zuerst dargestellt durch Kochen einer Suspension von 1 Mol Lithiumcarbonat in Wasser mit 1 Mol Molybdäntrioxyd und Kristallisation des Filtrates. Wempe[397]) hat diese Angaben bestätigt. Delafontaine[86]) gewann dasselbe Hydrat, als er das Anhydrid löste und die stark eingeengte Lösung zur Kristallisation brachte. Es bildet luftbeständige, ziemlich leicht lösliche Kristallwarzen, die aus kurzen dünnen Prismen bestehen. Nach Wempe[397]) enthalten 100 ccm der gesättigten Lösung bei 20^0 46,13 g $Li_2MoO_4 \cdot {}^2/_5 H_2O$; diese Lösung hat die Dichte 1,44.

Gelegentlich hat Delafontaine[86]) auch ein anderes Hydrat — nämlich $Li_2MoO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ erhalten, als er ein saures Lithiummolybdat (welches?) bis zur völligen Lösung mit Lithiumcarbonat behandelte und die Flüssigkeit kristallisieren ließ. Dieses nur durch eine Wasserbestimmung identifizierte Salz bildet klare Tetraeder des monoklinen oder triklinen Systems.

$2Li_2O \cdot 3MoO_3 = Li_4Mo_3O_{11}$ — ein sonst kaum auftretender Salztypus — entsteht nach Ephraim und Brand[372]), wenn in einer Suspension von 1 Mol Lithiumcarbonat etwas mehr als 1 Mol MoO_3 gelöst und die schwach saure Lösung auf dem Wasserbad eingeengt wird, in sehr dünnen, drusenförmig gruppierten Nadeln, die sich viel weniger als normales Salz lösen und sich unverändert umkristallisieren lassen; ihre Lösung reagiert sauer.

$Li_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 5H_2O = Li_2Mo_2O_7 \cdot 5H_2O$ erhielten Ephraim und Brand[372]), als sie eine Lösung von 30 g Li_2MoO_4 mit 42,3 ccm HCl (von der Dichte 1,07) behandelten, also mit der Menge, die theoretisch zum Oktomolybdat führen sollte. Es bildet dünne, warzenförmig gruppierte Nadeln, die bei 120^0 ein Drittel ihres Kristallwassers verlieren und sich in kaltem Wasser leichter lösen als $2Li_2O \cdot 3MoO_3$.

Lithiumparamolybdat $3Li_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 12H_2O$ stelite Rosenheim[226]) dar, indem er eine Auflösung von 1 Mol Li_2CO_3 und 2 Molen MoO_3 stark einengte und über P_2O_5 kristallisieren ließ. Das Salz bildet weiße Nädelchen. Ephraim und Brand[372]) erhielten ein 28-Hydrat aus einer mit 8 Molen HNO_3 versetzten Lösung von 7 Molen Li_2MoO_4 beim Verdunsten in der Kälte. Das Salz bildet lange, weiße, zu Warzen vereinigte Nadeln, ähnlich den Trimolybdaten und ist in kaltem und warmem Wasser leicht löslich.

$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 7H_2O = Li_2Mo_3O_{10} \cdot 7H_2O$. Wird die gesättigte Lösung von (amorphem) Lithiummetamolybdat (s. S. 638) eingedampft, so scheidet sich Molybdänsäure ab, und die filtrierte Lösung liefert beim Verdunsten lange dünne Nadeln der angegebenen Zusammensetzung, die bei 100^0 4 Mole, bei 145^0 6 Mole Wasser verlieren, wenig löslich in kaltem, sehr löslich in heißem Wasser (Ephraim und Brand[372])).

$Li_2O \cdot 3MoO_3 \cdot H_2O = Li_2Mo_3O_{10} \cdot H_2O$ erhielt Wempe[397]), als er eine Lösung von 4 Molen Li_2MoO_4 mit 6 Molen HCl eindampfte, als weißgelbes, amorphes, wasserlösliches Pulver; dasselbe Salz mit 4 Molen (?) Wasser soll bei Zusatz von Salzsäure zu einer konzentrierten Lithiummolybdatlösung und ein weiteres Hydrat mit 4,25 H_2O aus einer durch Kochen von Li_2CO_3 mit überschüssigem Molybdäntrioxyd erhaltenen Lösung entstehen. Diese An-

gaben Wempes bedürfen sehr der Nachprüfung, da zum Teil die theoretischen Formeln unrichtig berechnet sind.

Natriummolybdate.

Eine Untersuchung des Systems $Na_2O - MoO_3$ hat gezeigt, daß im wasserfreien Zustand außer dem neutralen Salz nur ein Dimolybdat existiert. Viel mannigfaltiger sind die Verbindungstypen, die sich aus wässerigen Lösungen bilden. Neben dem normalen Molybdat, dem Paramolybdat und dem Trimolybdat ist noch hergestellt worden das Dimolybdat, Tetramolybdat, Oktomolybdat, Dekamolybdat, vielleicht auch noch saure Salze dieser Sättigungsstufen.

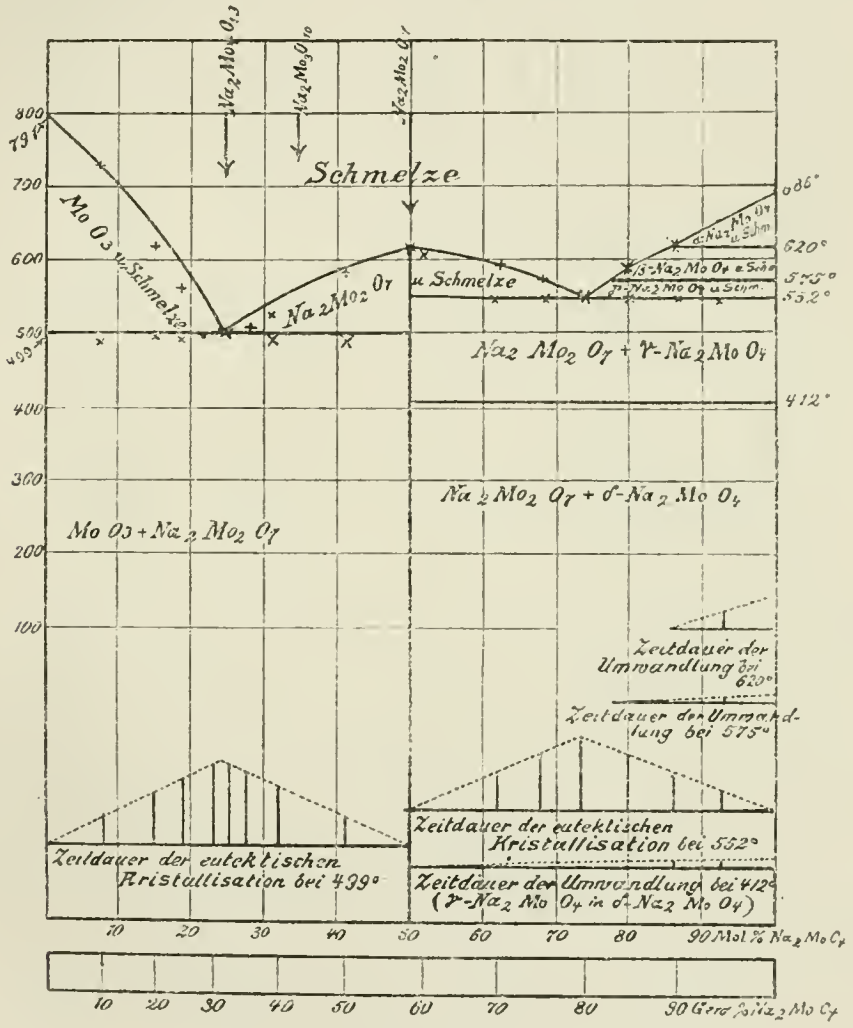


Fig. 30. System $Na_2MoO_4 + MoO_3$.

Die sehr wünschenswerte systematische Untersuchung über die Bildungsverhältnisse der verschiedenen Molybdate im System $Na_2O - MoO_3 - H_2O$ fehlt noch; sie würde gestatten, an Stelle der vorhandenen, vielfach unzulänglichen Darstellungsmethoden für die einzelnen Salze einfache rationelle Verfahren zu setzen, indem sie die Existenzgebiete der Verbindungen gegeneinander abgrenzt.

Die Frage, welche Verbindungen sich bei höherer Temperatur im System $Na_2O + MoO_3$ — also unter Ausschluß von Wasser — bilden, ist systematisch von Groschuff[363]) nach den Methoden der thermischen Analyse untersucht worden, indem er die Erstarrungs- und Umwandlungspunkte der Gemische von MoO_3 und Na_2MoO_4 feststellte; die Ausdehnung der

Messungen auf die Gemische $Na_2MoO_4 + Na_2O$ ist wohl wegen der experimentellen Schwierigkeiten unterblieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt und in Fig. 30 (S. 593) dargestellt. (Das angewandte Na_2MoO_4 enthielt 0,1 bis 0,2 Proz. Na_2SO_4, wodurch besonders der bei 431° liegende Umwandlungspunkt von Na_2MoO_4 (s. S. 596) stark beeinflußt wird.)

Erstarrungslinie der Gemische von Na_2MoO_4 mit MoO_3.

Gehalt an Na_2MoO_4		Primäre Kristallisation		Eutekt. Kristallisation		Es kristallisiert primär
Gew.-Proz.	Mol-Proz.	Beginn °C	Dauer[1]) in Sek.	Temp. °C	Dauer[1]) in Sek.	
0	0	791°	470	—	—	MoO_3
10	7,2	732°	—	487°	175	„
20	14,7	626°	—	493°	300	„
25	18,9	561°	—	491°	360	„
30	23,0	—	—	494°	420	„
32,3	25,0	—	—	499°	440	$Na_2Mo_2O_7$[2])
35	27,3	506°	—	499°	400	„
40	31,8	531°	—	495°	295	„
50	41,1	582°	—	489°	130	„
58,86	50,0	612°	400	—	—	„
60	51,2	607°	—	—	—	„
70	62,0	592°	—	550°	200	„
75	67,7	575°	—	550°	290	„
80	73,6	554°	—	552°	380	„
85	79,8	586°	—	552°	295	Na_2MoO_4[3])
90	86,3	623°	—	549°	190	„
95	93	655°	—	546°	125	„
100	100	686°	240	—	—	„

1) Diese Zahl hängt natürlich von Substanzmenge, Bauart des Ofens u. dergl. ab und hat nur relative Bedeutung.

2) Bei 24 Mol-Proz. liegt der eutektische Punkt $MoO_3 + Na_2Mo_2O_7$.

3) Bei etwa 73 Mol-Proz. liegt der eutektische Punkt $Na_2Mo_2O_7 + Na_2MoO_4$.

Umwandlungspunkte in Gemischen von $Na_2MoO_4 + MoO_3$.

Gewichts-Proz. Na_2MoO_4	1. Umwandlung ($\alpha \rightleftarrows \beta$)		2. Umwandlung ($\beta \rightleftarrows \gamma$)		3. Umwandlung ($\gamma \rightleftarrows \delta$)	
	Temp. °C	Dauer in Sek.	Temp. °C	Dauer in Sek.	Temp. °C	Dauer in Sek.
90	614°	10	567°	10	412°	15
95	620°	50	570°	15	410°	22
100	609°	85	575°	20	408°	30
100 (nach Boeke)	619°	—	587°	—	431°	—

Es folgt aus diesen Bestimmungen, daß sich im System $Na_2MoO_4 + MoO_3$ nebem dem neutralen Salz aus Schmelzen nur das Dimolybdat bildet, während keinerlei Andeutung vorhanden ist für die Entstehung der Sättigungsstufen, die dem Paramolybdat, dem Trimolybdat oder gar dem Tetramolybdat entsprechen. Demnach müssen diese — aus Lösungen gewonnenen — Salze beim Schmelzen oder vielleicht schon beim völligen Entwässern in $Na_2Mo_2O_7$ und MoO_3 zerfallen, was in bezug auf ihre Konstitution nicht ohne Interesse ist.

Normales Natriummolybdat und seine **Hydrate.** Außer dem wasserfreien Salz, das bisher nur aus Schmelzen erhalten wurde, ist noch ein 2-Hydrat und ein 10-Hydrat bekannt; dieses ist neben Lösung unterhalb 10°, jenes von 10° bis 100° stabil.

Wasserfreies Na_2MoO_4 wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 1 Mol Na_2CO_3 und 1 Mol MoO_3 oder durch Entwässern der Hydrate bei 100° (Svanberg und Struve[22]), Zenker[39]), Gentele[64]) u. a.). Das Salz ist weiß und zeigt einen ausgesprochenen Polymorphismus. Seine Schmelze erstarrt zu sehr schwach doppeltbrechenden Kristallen der α-Form (Bezeichnung nach Boeke[330])), die mit mittlerer Wärmetönung in die ziemlich stark doppeltbrechende β-Form, dann mit sehr kleiner Wärmetönung in die sehr stark doppeltbrechende γ-Form und schließlich unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile isotrope δ-Form übergehen. Die drei thermisch aufgefundenen enantiotropen Umwandlungspunkte sind auch optisch — wenngleich weniger scharf — erkennbar.

Die Temperaturen des Erstarrens oder Schmelzens sowie der verschiedenen Umwandlungen sind mehrfach bestimmt worden:

Erstarrungs- (Schmelz-) punkt °C	Umwandlungspunkt $\alpha \rightleftarrows \beta$ °C	Umwandlungspunkt $\beta \rightleftarrows \gamma$ °C	Umwandlungspunkt $\gamma \rightleftarrows \delta$ °C	Beobachter	Methode
692°	620—605°	—[1])	410—380°	Hüttner und Tammann[314])	Abkühlung
692°	619°	587°	431°	Boeke[330])	„
686°	609°	575°	408°	Groschuff[363])	„
685°	626°	580°	397°	van Klooster[408])	„
687°	640°	592°	445°	„ „	Erhitzung
688°	616°	580°	410°	Amadori[429])	Abkühlung

1) Wurde nicht bemerkt.

Während in den drei zuerst genannten Arbeiten die Angaben des benutzten Pt-PtRh-Elementes auf die Luftthermometerskala der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bezogen sind, benutzte van Klooster die davon im fraglichen Gebiet nur sehr wenig abweichende Skala von Day und Sosman. Man darf wohl die aus sehr sorgfältigen Bestimmungen der Erhitzungslinie entnommenen Werte von van Klooster als maßgebend betrachten, da sie sich von der Erhitzungsgeschwindigkeit als unabhängig erweisen. Bei Aufnahme der Abkühlungslinie scheinen dagegen Unterkühlungen unvermeidlich zu sein, die die nicht unerheblichen Abweichungen ausreichend erklären.

Dichte (d_4^t), Oberflächenspannung (χ in Erg/qcm) und molare Oberflächenenergie (μ in Erg/qcm) des geschmolzenen Salzes hat Jaeger[459]) bestimmt:

Temp.	698,5°	751°	818,8°	903,8°	989,5°	1078,5°	1171,5°
$d_{4°}^t$	2,796	2,763	2,720	2,667	2,613	2,557	2,499
χ	214,0	208,1	202,4	195,4	187,7	181,2	176,1
μ	3761	3686	3623	3544	3451	3380	3335

Die Dichte des geschmolzenen Salzes wird ausgedrückt durch die Formel $d_{4°}^t = 2{,}795 - 0.000629\ (t - 700)$.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Natriummolybdates ist nach Traube[164]) = 232 (bezogen auf Wasser von $0^0 = 100$). Seine Zersetzungsspannung ermittelte Ott[395]) zu 1,15 Volt; bei der Elektrolyse der Schmelze entsteht kathodisch hauptsächlich MoO_2, daneben wahrscheinlich auch etwas Metall.

Die Erstarrungs- und Umwandlungslinien der ternären Gemische $Na_2MoO_4 + Na_2WO_4 + Na_2SO_4$ sowie der entsprechenden binären Systeme hat Boeke[330]) festgestellt. Er fand für $Na_2MoO_4 + Na_2SO_4$ eine lückenlose Reihe von Mischkristallen der α-Formen mit einem Minimum bei 30 Mol-Proz., woraus die Isomorphie der α-Formen von Na_2MoO_4 und Na_2SO_4 sich ergibt. Im System $Na_2MoO_4 + Na_2WO_4$ scheiden sich dagegen aus der Schmelze zwei Reihen von Mischkristallen ab, wonach diese beiden Stoffe als isodimorph zu bezeichnen sind; ihre β-, γ- und δ-Formen sind in allen Verhältnissen mischbar. Aus den ternären Schmelzen von $Na_2MoO_4 + Na_2WO_4 + Na_2SO_4$ scheiden sich nach Boeke zwei Reihen von Mischkristallen aus, und eine ternäre Mischungslücke erstreckt sich über die Schmelzfläche.

Eine auffällige Erscheinung beobachtete Boeke[330, 331]) an den Natriummolybdat-Natriumsulfatgemischen: es wird nämlich der γ-δ-Umwandlungspunkt des ersten durch das zweite Salz ungewöhnlich stark erniedrigt:

Mol-Proz. Na_2SO_4:	0	0,055	0,1	0,2	0,4	1	3
Umwandlungspunkt:	431^0	396^0	371^0	342^0	297^0	248^0	$< 180^0$

Hieraus würde sich eine molare Erniedrigung des Umwandlungspunktes von etwa 600^0 ergeben, während sich nach van't Hoffs Formel aus der angenähert zu 3330 cal (± 20 Proz.) ermittelten Umwandlungswärme jene Größe zu etwa 3^0 berechnet; nach van Klooster[408]) ist diese Anomalie nur scheinbar und wäre zu erklären durch eine in Gegenwart von Na_2SO_4 erheblich gesteigerte Verzögerung der Umwandlung des Na_2MoO_4.

Das 2-Hydrat $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ scheidet sich nach Funk[254]) zwischen 10^0 und 100^0 bei hinreichender Konzentration aller Molybdatlösungen aus, in denen das Verhältnis $Na_2O : MoO_3 \geq 1$. Zur Herstellung dieser Lösungen geht man entweder vom geschmolzenen normalen Natriummolybdat aus oder man löst MoO_3 oder saure Molybdate in Natriumhydroxyd- oder -carbonatlösung, bis die Flüssigkeit neutral oder nur schwach alkalisch reagiert (Svanberg und Struve[2]), Zenker[39]), Delafontaine[81]), Ullik[85])). Derartige Lösungen liegen auch in den Mutterlaugen von Natriumparamolybdat vor[85]). Ob sich das neutrale Salz auch noch aus sauer reagierenden Lösungen mit $Na_2O : MoO_3 < 1$ bilden kann, ist nicht bekannt.

Svanberg und Struve beschrieben das Hydrat als spitze Rhomboeder, während die übrigen Autoren es durchweg in perlglänzenden Schüppchen erhielten; nur beim freiwilligen Verdunsten größerer Lösungsmengen konnte Ullik[85]) deutliche, schief rhombische Tafeln mit ausgezeichnetem Perlmutterglanz bekommen, die dem $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ sehr ähnlich und wohl isomorph sind. Delafontaine beobachtete gelegentlich „rechteckige oder rhombische Blättchen". Das Salz wird bei 100^0 wasserfrei. Löslichkeit s. unten.

Das 10-Hydrat $Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$ erhielt zuerst Gentele[64]) durch Kristallisation einer neutralen Natriummolybdatlösung zwischen 0^0 und 6^0; nach Funk[254]) scheidet es sich immer aus solchen Lösungen bis 10^0 aufwärts bei hinreichender Konzentration ab. Es bildet langgestreckte, streifige

Säulen, die dem Natriumsulfat-10-Hydrat sehr ähnlich sind. Oberhalb 10° bis 11° verwittern die Kristalle oder schmelzen teilweise (in geschlossenem Gefäß), indem sie in das 2-Hydrat übergehen (Gentele, Funk).

Die Löslichkeit der Hydrate des neutralen Natriummolybdates ist von Funk[254]) bestimmt worden:

Bodenkörper	Temp.	g Na_2MoO_4 in 100 g Lösung	Mole Na_2MoO_4 in 100 Molen Wasser
$Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$	0°	30,63	3,86
"	4°	33,83	4,47
"	6°	35,58	4,83
"	9°	38,16	5,39
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	10°	39,28	5,65
"	15,5°	39,27	5,65
"	32°	39,82	5,78
"	51,5°	41,27	6,14
"	100°	45,57	7,32

Die Löslichkeitslinien der beiden Hydrate treffen sich zwischen 10° und 11° im scharfen Winkel (Umwandlungspunkt). Wie Fig. 31 erkennen läßt, verlaufen die Kurven beim Molybdat und Wolframat ganz analog und besitzen auch viel Ähnlichkeit mit denen von Sulfat, Selenat und Chromat.

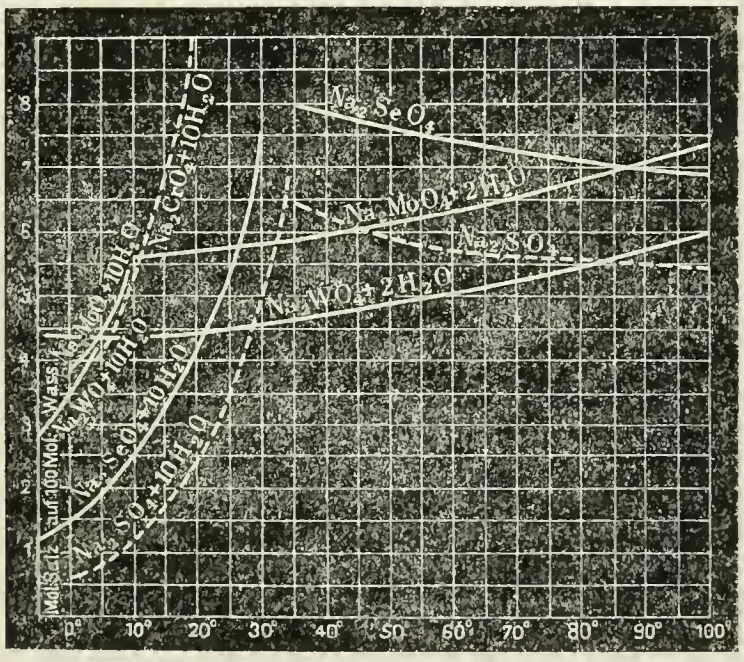


Fig. 31. Löslichkeit der Natriummolybdat-Hydrate im Vergleich mit analogen Salzen.

Die Lösungen von Natriummolybdat sollen alkalisch reagieren[39, 315]); dem widerspricht aber der Nachweis von Seubert und Pollard[205]), wonach sich Molybdänsäure mit Natriumhydroxyd bei Benutzung von Phenolphthalein oder Lackmus scharf titrimetrisch bestimmen läßt, so daß eine wesentliche Hydrolyse kaum vorhanden sein kann.

Über die Dichte von Natriummolybdatlösungen bei 15° und das molare Lösungsvolumen (v_m) des Salzes liegen folgende Zahlen von Traube[206]) vor:

Na_2MoO_4 in 100 g Lösung	d_{15^0}	v_m
6,31	1,0555	32,9
11,84	1,1085	34,4
19,91	1,1928	38,1
22,18	1,2194	38,3

Die Dampfdruckerniedrigung des Wassers (D) durch Auflösung von a g Na_2MoO_4 auf 100 g Wasser hat Tammann[143a]) bei 100° bestimmt:

a = 15,09	27,00	42,15	52,62	68,25	81,23
D = 24,4	44,0	73,2	96,5	134,3	166,9 mm Hg

Für das elektrische Äquivalent-Leitvermögen (λ_{25^0}) von Natriummolybdatlösungen sind zwei Messungsreihen vorhanden, von Walden[140]) und Terwelp[289]):

v =	32	64	128	256	512	1024 l/½ Na_2MoO_4
λ_{25^0} (Walden)	100,5	106,1	111,0	114,6	117,8	120,8 rez. Ohm
λ_{25^0} (Terwelp)	102,8	107,6	111,2	116,7	121,3	125,2 „ „

Für die Überführungszahl von MoO_4'' in 0,1-n-Na_2MoO_4-Lösungen bei 18° erhielt Terwelp[289]) bei zwei Versuchen im Mittel 0,58.

Die Elektrolyse neutraler Natriummolybdatlösungen ist von Terwelp[289]) und Junius[315]) studiert worden: Elektrolysiert man ohne Diaphragma, so tritt keine dauernde Änderung ein, da sich die Produkte des Stromdurchganges durch Diffusion wieder ausgleichen; eine kathodische Reduktion tritt natürlich nur ein, wenn die Lösung angesäuert wird. Wird mit Diaphragma elektrolysiert, so reichert sich die Molybdänsäure an der Anode an und je nach Stromstärke, Dauer des Versuches usw. kann man aus der Anodenflüssigkeit Paramolybdat oder Trimolybdat erhalten (s. S. 585).

Bei der Behandlung von Natriummolybdatlösung mit Ammoniumchlorid bilden sich unter Ammoniakentwicklung saure Molybdate von Natrium und Ammonium des Typus $3R_2O \cdot 9MoO_3 \cdot 4H_2O$ (Baragiola[276])), die wahrscheinlich Gemische sind.

Über die chemischen Reaktionen der Natriummolybdatlösungen siehe S. 583.

Natriumdimolybdat $Na_2Mo_2O_7$ kristallisiert nach Groschuff[363]) primär aus allen geschmolzenen Gemischen von Na_2MoO_4 und MoO_3 aus, die zwischen etwa 25 und 75 Mol-Proz. Na_2MoO_4 enthalten. Zur Darstellung in reiner Form schmilzt man nach Svanberg und Struve[22]) 1 Mol Na_2CO_3 mit 2 Molen MoO_3, nach Groschuff[363]) 1 Mol Na_2MoO_4 mit 1 Mol MoO_3 oder nach Ullik[85]) Natriumnitrat mit MoO_3 in äquivalenten Mengen zusammen; im letzten Falle bleibt die Hälfte des Nitrates unzersetzt und muß ausgelaugt werden.

Das aus der Schmelze kristallisierte $Na_2Mo_2O_7$ besitzt nach Groschuff prismatischen Habitus; aus der Nitratschmelze kristallisiert es in seidenglänzenden Nadeln (Ullik). Es schmilzt bei 612° unzersetzt (Groschuff) und löst sich in kaltem und heißem Wasser nur langsam und schwierig. Nach Svanberg und Struve sollen bei sehr starkem Konzentrieren der Lösung in der Wärme (80°) vierseitige Prismen von $Na_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$ auskristallisieren, die sich leicht in Wasser lösen. Rosenheim[150]) erhielt dagegen aus Lösungen

von 2 Mol NaOH und 1,4 bis 1,5 Molen MoO_3 bei 30° weiße Blättchen von $Na_2Mo_2O_7 \cdot 6H_2O$.

Natriumparamolybdat $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 22H_2O$ oder $5Na_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 36H_2O$*), nach Rosenheim[450]) $Na_5H_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot 15{,}5H_2O$. Dieses Salz scheidet sich nur aus Lösungen ab, in denen das Verhältnis $Na_2O : MoO_3 < 1$, aber nicht so klein ist, daß sich das Trimolybdat bilden könnte. Derartige Lösungen stellten Zenker[39]), der das Salz zuerst beschrieb, und Delafontaine[81]) dar, indem sie Natriummolybdatlösungen nur mit so viel Salpetersäure versetzten, daß die Flüssigkeit sauer reagiert. Die einfachste Darstellungsweise ist nach Ullik[85]) die folgende: Man löst in einer heißen Natriumcarbonatlösung die berechnete Menge MoO_3 ($3Na_2CO_3 : 7MoO_3$; nach Rosenheim[450]) besser $2NaOH + 2MoO_3$) auf, engt etwas ein und läßt in der Kälte kristallisieren; oder aber man löst 1 Mol Trimolybdat in 1 Mol Natriumcarbonatlösung. Junius[315]) stellte Paramolybdat dar, indem er eine Lösung von 50 bis 60 g des normalen Salzes in 350 ccm Wasser mit 10 bis 8 V bei 4 Amp. 1 bis $1\frac{1}{4}$ Stunden mit Diaphragma elektrolysierte und dann die Anodenflüssigkeit kristallisieren ließ; offenbar handelt es sich dabei lediglich um eine relative Vermehrung der Molybdänsäure an der Anode.

Natriumparamolybdat kristallisiert in großen, farblosen, glasglänzenden**) Kristallen, monoklin-prismatisch, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 2{,}0923:1:2{,}0237$ mit dem Neigungswinkel $\beta = 103^0 25'$, häufig verzwillingt (Zenker[39]), Groth, Chemische Kristallographie Bd. 2, S. 604). Nur bei niedriger Temperatur sind sie an der Luft haltbar; bereits bei Zimmertemperatur verwittern sie unter Abgabe von 8 Molen H_2O (bezogen auf die Formel $3Na_2O \cdot 7MoO \cdot 22H_2O$); über Schwefelsäure werden 11 Mole H_2O abgegeben, bei 100° 21 Mole[39, 64, 81, 85]); das letzte Mol Wasser entweicht nach Ullik bei 120° bis 130°, nach Delafontaine bei 200°. Nach Copaux[405]) bleiben bei 110° 1 Mol, bei 150° 0,5 Mole H_2O zurück, die bei 200° aber auch entwichen sind. Rosenheim[450]) fand, daß der Formel $Na_5H_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot 15{,}5H_2O$ entsprechend, bei 60° 15,5 Mole, bei 100° aber 18 Mole Wasser entweichen. Das entwässerte Salz ist in Wasser nicht mehr völlig löslich; es schmilzt leicht, die Schmelze erstarrt zu einem aus Nadeln bestehenden Kuchen, der in Wasser in einzelne Nadeln zerfällt; diese Nadeln sind aber nicht Paramolybdat, das aus Schmelzen sich nach Groschuff (s. S. 594) nicht bildet, sondern, wie die Betrachtung der Schmelzlinie lehrt, Dimolybdat. Da das (entwässerte) Paramolybdat aus 43 Molproz. Na_2MoO_4 und 57 Molproz. MoO_3 besteht, so bildet sich aus seiner Schmelze primär — nach Groschuffs Kurve — Natriumdimolybdat, dem sich später dessen Eutektikum mit MoO_3 beimischt. Ob das völlig entwässerte Paramolybdat noch einheitlich ist, scheint zweifelhaft; die Tatsache, daß die Lösung seiner Schmelze wieder das ursprüngliche Salz liefert, beweist nichts in diesem Sinne.

Vom Paramolybdat werden bei 30° nach Rosenheim[450]) 117,7 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser gelöst (100 g Lösung enthalten 54,06 g $5Na_2O \cdot 12MoO_3$); viel größer ist die Löslichkeit in heißem Wasser, und das

*) Diese Formel wird von Junius[315]) benutzt; Zenker schrieb $4Na_2O \cdot 9MoO_3 \cdot 28H_2O$, Gentele $Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 7H_2O$; erst Delafontaine entschied sich für die Formulierung $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 22H_2O$, der sich die späteren anschlossen. Vgl. S. 577.

**) Die von Delafontaine beobachteten opaken Kristalle sind vielleicht durch Entwässerung unter der Lösung oder durch Einschluß wenig löslicher saurer Salze entstanden.

Salz wird unverändert aus dieser Lösung — die sauer reagiert — wieder erhalten. Bei Zusatz von Na_2CO_3 zur Paramolybdatlösung bildet sich eine entsprechende Menge neutrales Molybdat. Bei Zusatz von Säuren tritt erst dann Rötung von Methylorange ein, wenn das Parasalz quantitativ in Metamolybdat umgewandelt ist[315]).

Für das elektrische Äquivalent-Leitvermögen ($\lambda_{25°}$) von Natriumparamolybdatlösungen bei 25° ($^1/_{10}$ Mol $5Na_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 36H_2O$ in v l) hat Junius[315]) die folgenden Zahlen (rez. Ohm) angegeben:

v:	25	50	100
$\lambda_{25°}$ (Lösung kalt bereitetet):	84,7	94,0	104,0
$\lambda_{25°}$ (Lösung gekocht und abgekühlt):	86,7	96,7	105,1

Rosenheim[150]) fand die etwas höheren Werte:

v =	16	32	64	128	256	512	1024
$\lambda_{25°}$ =	89,0	99,8	108,7	116,9	124,8	135,1	146,1

Eine wesentliche Änderung scheint demnach an diesen Lösungen durch Sieden nicht einzutreten, im Gegensatz zu dem Verhalten der Parawolframatlösungen. Beim Erwärmen konzentrierter Paramolybdatlösungen scheidet sich Trimolybdat aus.

Natriumtrimolybdat $Na_2Mo_3O_{10} \cdot xH_2O = Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot xH_2O$. Es sind verschiedene Hydrate dieses Salzes beschrieben, von denen das mit $7H_2O$ am sichersten charakterisiert ist.

Das Natriumtrimolybdat scheidet sich aus Lösungen ab, in denen das Verhältnis $Na_2O : MoO_3$ kleiner ist als zur Bildung des Parasalzes erforderlich. Eine solche Lösung erhält man nach Svanberg und Struve[22]) bei tropfenweisem Zusatz konzentrierter Salpetersäure zu einer Natriummolybdatlösung bis zu stark saurer Reaktion. Einfacher und übersichtlicher sind die von Ullik[85]) angegebenen Verfahren: Auflösen von 3 Molen nicht geglühtem MoO_3 in einer kalten Lösung von 1 Mol Na_2CO_3, wobei etwas MoO_3 ungelöst bleibt; Absättigen von Natriumcarbonat-, Natriumhydroxyd-[40]) oder Natriumparamolybdatlösung in der Siedehitze mit MoO_3 und Abfiltrieren des Ungelösten; Zusatz von viel überschüssiger Essigsäure zu einer Natriumparamolybdatlösung. Auch reine Paramolybdatlösungen liefern nach Rosenheim[450]) bei längerem Erhitzen Trimolybdat. Junius[315]) erhielt eine zur Gewinnung von Trimolybdat geeignete Lösung, als er eine Natriummolybdatlösung länger als zur Erzeugung von Paramolybdat (s. S. 585) erforderlich ist, mit Diaphragma elektrolysierte.

Aus den so hergestellten Flüssigkeiten scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten in der Kälte $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 7H_2O$ in feinen Nadeln ab, die entweder zu einem voluminösen Niederschlag verfilzt sind oder sich radialfaserig zu seidenglänzenden Warzen anordnen. Das Salz verliert bei 100° bis 120° 6 Mole Wasser. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es; die kristallin erstarrte Schmelze ist aber nach Groschuffs Untersuchung ein Gemisch von Dimolybdat und MoO_3. Hiermit im Einklang steht die Tatsache, daß die Schmelze von Wasserstoff und Zink unter Bildung von braunem Molybdändioxyd reduziert wird[22, 85]). Während sich das Salz in kaltem Wasser nur wenig — wenn auch viel stärker als das Kaliumsalz — löst, wird es von heißem Wasser sehr reichlich aufgenommen. Nach Ullik[85]) enthalten 100 g der gesättigten Lösung bei 20° 2,96 g, bei 100° aber 45,86 g wasserfreies Salz; Rosenheim[450]) fand bei 30° in 100 g gesättigter Lösung 13,68 g $Na_2Mo_3O_{10}$

Läßt man die heiß bereitete konzentrierte Lösung schnell verdunsten, indem man sie in einzelnen Tropfen in trockener bewegter Luft auf eine Glasplatte fallen läßt, so liefert jeder Tropfen nach einiger Zeit eine durchsichtige, spröde, amorphe, gummiartige Masse, die sich leicht vollständig in kaltem Wasser löst; sie hat die Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 4H_2O$[85]).

Daß außer dem beschriebenen 7-Hydrat noch weitere Hydrate von $Na_2O \cdot 3MoO_3$ existieren, lassen einige Versuche von Junius[315]) vermuten. Dieser erhielt aus der Anodenflüssigkeit von lange mit Diaphragma elektrolysierten Natriummolybdatlösungen durch Fällung mit Alkohol einmal glänzende Blättchen der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 11H_2O$, ein anderes Mal lange glänzende Nadeln von $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 9H_2O$; diese Versuche bedürfen freilich noch der Bestätigung. Das gleiche gilt auch für die Angaben von Wempe[397]) über Trimolybdate. Er erhielt einmal beim Versuch zur Darstellung von Natriumtetramolybdat Kristallkrusten, denen er die Formel $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 6{,}5H_2O$ beilegt, womit jedoch die analytischen Daten nicht stimmen. Aus der Mutterlauge von Natriumtetramolybdat sowie aus der gesättigten Lösung dieses Salzes erhielt er große, monokline, leicht lösliche Kristalle, die er als $Na_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 9H_2O$ betrachtet; ihre Eigenschaften stimmen aber wenig zu der angegebenen Charakteristik eines Trimolybdats.

Natriumtetramolybdat, Natriumoktamolybdat und Natriumdekamolybdat werden im Zusammenhang unter Molybdänsäureaquate später besprochen werden (S. 638).

Kaliummolybdate.

Außer dem neutralen Salz sind noch verschiedene saure Salze bekannt, die durchweg aus wässeriger Lösung erhalten wurden. Eine systematische Untersuchung über die Beziehungen der einzelnen Salze zueinander — ihre Existenzgrenzen — ist bisher weder für das System $K_2O + MoO_3$ noch für $K_2O + MoO_3 + H_2O$ ausgeführt, so daß die Vorschriften zur Gewinnung der einzelnen Stoffe rein empirisch und nicht frei von Widersprüchen sind.

Normales Kaliummolybdat K_2MoO_4. Zur Darstellung schmilzt man äquivalente Mengen von MoO_3*) und K_2CO_3 zusammen; um das Salz gut kristallisiert zu erhalten, laugt man die Schmelze heiß aus, filtriert und läßt die Lösung verdunsten (Ullik[85, 92])); oder man löst MoO_3 oder ein Ammoniummolybdat in überschüssiger Kaliumcarbonat- oder -hydroxydlösung, dampft ein und läßt kristallisieren (Svanberg und Struve[22]), Ohly[234])); in diesem Falle enthält das Produkt leicht Kaliumcarbonat. Nach einer anderen Vorschrift von Svanberg und Struve[22]) wird feuchtes Kaliumtrimolybdat in einer Auflösung von Kaliumhydroxyd in 95proz. Alkohol gelöst und geschüttelt, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach Waschen mit Alkohol über Trockenmitteln Kristalle von K_2MoO_4 liefert. Nach allen diesen Angaben scheint es, als ob sich die Entstehung saurer Salze nur durch einen gewissen Überschuß von Alkali vermeiden ließe.

Während Svanberg und Struve in dem aus Lösungen kristallisierten normalen Kaliummolybdat $1/2$ Mol Kristallwasser annahmen, betrachtete Ullik es als wasserfrei.

K_2MoO_4 bildet meist mikroskopisch kleine vierseitige Prismen[22]). Diese δ-Form erleidet beim Erhitzen nach van Klooster[408]) drei Umwandlungen

*) Oder Ammoniummolybdat nach Parmentier, Encycl. chim de Frémy, Bd. III, Heft 8, S. 17.

in die γ-, β- und α-Form. Die Umwandlungen sind umkehrbar, aber nur von kleinen Wärmetönungen begleitet; daher kommt es, daß Hüttner und Tammann[314]) sowie Amadori[406]) bei Aufnahme von Abkühlungslinien die Umwandlungstemperaturen z. T. übersahen, z. T. unrichtig bestimmten. Nur der Übergang der γ- in die δ-Form gibt sich beim Abkühlen deutlich, aber thermisch schlecht bestimmbar dadurch zu erkennen, daß die durchscheinend erstarrte Schmelze sich porzellanartig trübt. Für die Temperaturen der Umwandlungen und des Schmelzens liegen die folgenden Angaben vor (vgl. auch [420])):

Beobachter	Umwandlungspunkte $\delta \rightleftarrows \gamma$	Umwandlungspunkte $\gamma \rightleftarrows \beta$	Umwandlungspunkte $\beta \rightleftarrows \alpha$	Schmelz-(Erstarrungs-)punkt	Methode
Hüttner u. Tammann[314])	200° ?	-	-	926°	Abkühlung
Amadori[406])	—	—	475°	926°	„
van Klooster[408])	327°	454°	479°	919°	Erhitzung

Mit dieser Polymorphie steht möglicherweise eine Beobachtung von Retgers[165]) im Zusammenhang, der bei Kristallisation von K_2MoO_4 aus Lösung stets zwei Kristallarten fand: 1. faserige Nadeln, schwach polarisierend, isomorph mit K_2MnO_4 und den anderen Gliedern dieser Gruppe, gerade auslöschend, und 2. Säulen, stark polarisierend, sehr schief auslöschend, nicht isomorph mit K_2MnO_4. Retgers hält die erste Form für rhombisch-pseudohexagonal, die zweite für monoklin; jene ist nach Analogie die bei Zimmertemperatur stabile.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Salzes (bezogen auf Wasser bei $0^0 = 100$) fand Traube[164]) zu 198. Für die Dichte (d_4^t), die Oberflächenspannung (χ in Erg/qcm) und die molare Oberflächenenergie (μ in Erg/qcm) des geschmolzenen Salzes teilt Jaeger[459]) die folgende Tabelle mit (Auszug):

Temp.	d_4^t	χ	μ
930,6°	2,362	150,5	3261
1021°	2,307	145,2	3196
1143°	2,230	138,6	3120
1273°	2,144	130,0	3004
1356°	2,087	123,6	2908
1452,8°	2,018	116,9	2813

Die Dichte der Schmelze wird dargestellt durch die Formel

$$d_4^t = 2{,}342 - 0{,}0006\,(t-964) - 0{,}00000128\,(t-964)^2.$$

Das Salz zerfließt in feuchter Luft und nimmt Kohlendioxyd auf; es ist in Wasser leicht löslich, unlöslich aber in Alkohol, der es aus seiner konzentrierten Lösung als Öl abscheidet. Nach Amadori[401]) enthalten 100 g der bei 25° gesättigten wässerigen Lösung 64,86 Proz. K_2MoO_4.

Über die Dichte der Lösungen bei 15° und das molare Lösungsvolumen (v_m) des Salzes macht Traube[206]) die folgenden Angaben:

g K_2MoO_4 in 100 g Lösung	$d_{15°}$	v_m
2,02	1,0154	49,7
6,76	1,0548	52,4
7,37	1,0602	52,2
15,94	1,1381	56,4

Die Dampfdruckerniedrigung (D) von Wasser durch Kaliummolybdat beträgt nach Tammann[143a]) bei 100°:

g K_2MoO_4/100 g H_2O =	19,62	38,03	56,06	88,07	111,13
D =	24,6	53,4	85,3	149,9	197,1 mm Hg.

Bei Behandlung von Kaliummolybdatlösungen mit Ammoniumchlorid bilden sich nach Baragiola[276]) unter Ammoniakentwicklung saure Molybdate des Typus $2R_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 7H_2O$, die Kalium und Ammonium in wechselnden Mengen enthalten, aber wohl kaum einheitliche Verbindungen sind.

Über die Produkte bei der Elektrolyse von Kaliummolybdat s. S. 604.

Über Verbindungen von Kaliummolybdat mit Kaliumsulfat vgl. S. 562.

Über die Beziehungen des normalen Kaliummolybdats zu K_2SO_4, K_2CrO_4 und K_2WO_4 geben einige Untersuchungen von Amadori[401, 406]) interessante Aufschlüsse. Für die Erstarrungspunkte (Erp.) der binären Schmelzen und die Umwandlungspunkte $\beta \rightleftarrows \alpha$ (Uwp.) der aus ihnen sich abscheidenden Mischkristalle ergaben sich folgende Temperaturen[406]):

Gew.-Proz. K_2MoO_4	$K_2MoO_4 + K_2CrO_4$		$K_2MoO_4 + K_2SO_4$		$K_2MoO_4 + K_2WO_4$	
	Erp.	Uwp.	Erp.	Uwp.	Erp.	Uwp.
100	926°	475°	926°	475°	926°	475°
90	926°	?	920°	?	924°	475°
80	926°	?	920°	?	920°	475°
70	930°	470°	922°	465°	920°	?
60	934°	502°	934°	484°	916°	?
50	939°	540°	952°	508°	912°	?
40	942°	575°	980°	525°	906°	?
30	955°	600°	998°	544°	902°	?
20	960°	620°	1018°	558°	899°	540°
10	972°	648°	1042°	568°	896°	560°
0	978°	666°	1066°	583°	894°	575°

In allen drei Systemen bilden die Erstarrungslinien kontinuierliche Kurven; Kaliummolybdat bildet also mit K_2SO_4, K_2CrO_4 und K_2WO_4 bei hoher Temperatur lückenlose Reihen von Mischkristallen. Die Bestimmung der Löslichkeit bei 25° an den Mischkristallen von K_2MoO_4 mit K_2CrO_4 sowie K_2MoO_4 mit K_2SO_4 ließ erkennen, daß auch die Löslichkeitsisotherme in beiden Systemen eine kontinuierliche Kurve ist, woraus auch für niedrige Temperaturen auf das Bestehen vollständiger Mischkristallreihen zu schließen wäre[401]).

Kaliumparamolybdat $3K_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ oder $5K_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 8H_2O$ (oder $7H_2O$) entsteht aus Lösungen, in denen das Verhältnis $K_2O : MoO_3$ geringer ist als zur Bildung des normalen Salzes erforderlich, also indem man dessen Lösungen Basis entzieht oder ihren relativen Molybdänsäuregehalt erhöht. Dies führten Svanberg und Struve[22]) folgendermaßen aus: eine Lösung von Molybdäntrioxyd in Kaliumcarbonat wird tropfenweise mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, bis sich eben eine bleibende Trübung bildet, worauf sich je nach Konzentration früher oder später das Paramolybdat abscheidet, selbst wenn die Lauge noch alkalisch reagiert. Nach Rosenheim[195]) liefert die in wenig Wasser gelöste Schmelze von 1 Mol MoO_3 und 1 Mol K_2CO_3 nach Zusatz von Salpetersäure bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus reichliche Mengen des Salzes. Dasselbe Ziel erreichte Junius[315]), indem er eine Lösung von etwa 45 g Kaliummolybdat in 350 ccm Wasser etwa

eine halbe Stunde mit Diaphragma elektrolysierte (bei 8 Volt, mit 1 bis 2 Amp.); die Anodenflüssigkeit liefert dann eine reichliche Ausbeute des Paramolybdats. Hierbei darf die Elektrolyse nicht zu lange fortgesetzt und die Stromstärke nicht zu hoch gewählt werden, weil sonst viel Kaliumtrimolybdat*) gebildet wird. Natürlich muß es auch möglich sein, diese Verbindung zu erhalten, indem man Molybdäntrioxyd in geeigneter Menge in Kaliumhydroxyd oder -carbonat löst; und in der Tat hat Delafontaine[81]) das Salz so darstellen können, selbst bei Anwendung von überschüssigem Kaliumcarbonat, während er auf diesem Wege nicht — wie andere Autoren — das neutrale Molybdat erhielt. Offenbar kann demnach die Abscheidung des Paramolybdats bereits aus alkalisch reagierenden Flüssigkeiten stattfinden.

$3K_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ kristallisiert in sechsseitigen Prismen des monoklinen Systems vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}621:1:0{,}291$ mit dem Neigungswinkel $\beta = 90^0\,25'$, isomorph dem Ammoniumsalz (Svanberg und Struve[22]), Marignac bei Delafontaine[81]), Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 2, S. 602). Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, verliert beim Erhitzen sein Wasser und schmilzt bei höherer Temperatur. Die Schmelze erstarrt kristallinisch und löst sich dann nur wenig in Wasser. Es ist wohl anzunehmen, daß beim Schmelzen ein Zerfall des Paramolybdats stattfindet. Auch das wasserhaltige Salz ist nach den erwähnten Autoren nur unter seiner Mutterlauge oder in ganz trockener Form beständig, während es bei Behandlung mit Wasser das wenig lösliche $K_2O \cdot 3MoO_3$ abscheidet und sich demnach offenbar „im Umwandlungsintervall" befindet; diese Zersetzung wird durch Erwärmung beschleunigt.

Kaliumtrimolybdat $K_2Mo_3O_{10} \cdot 3H_2O = K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ bildet sich stets, wenn in Kaliummolybdatlösungen das Verhältnis $K_2O : MoO_3$ den für das Auftreten des Paramolybdats notwendigen Minimalwert unterschreitet. Dies tritt (vgl. oben) bereits ein bei der Behandlung von Kaliumparamolybdat mit reinem Wasser, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, wobei das massenhaft ausgeschiedene Trimolybdat die Flüssigkeit zu einem Brei erstarren läßt (Svanberg und Struve[22]), Ullik[85, 92])); natürlich reichert sich bei diesem Zerfall die Lösung an Alkali an, und es bleibt deswegen eine gewisse Menge Molybdat gelöst. Es findet demnach wohl eine Erhöhung der Ausbeute statt, wenn man nach Svanberg und Struve die Kaliummolybdatlösung mit überschüssiger Salpetersäure [oder nach Wempe[397]) mit berechneten Mengen Salzsäure] versetzt, doch sollen sich hierbei Nebenprodukte bilden, die durch Waschen entfernt werden können. Einen mit diesem Verfahren grundsätzlich übereinstimmenden Weg zur Darstellung von Kaliumtrimolybdat hat Junius[315]) eingeschlagen, indem er eine Lösung von 80 g K_2MoO_4 in 350 ccm Wasser mit Diaphragma (bei 8 Volt und 4 Amp.) eine Stunde — also mit größerer Stromstärke und länger als zur Darstellung des Paramolybdats — elektrolysierte. Noch einfacher dürfte das Verfahren von Struve[40]) sein, wonach in eine siedende Kaliumhydroxydlösung so lange Molybdäntrioxyd eingetragen wird, wie Auflösung eintritt; nach Filtration scheidet die Flüssigkeit beim Stehen dann $K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ ab.

Während sich bei freiwilliger Kristallisation stets das 3-Hydrat bildet, hat Junius[315]) durch Fällung der elektrolytisch hergestellten Trimolybdatlösung mit Alkohol ein Dihydrat erhalten.

*) Siehe unten; die Entstehung von $K_2O \cdot 3MoO_3$ macht sich durch Bildung eines Niederschlags alsbald bemerklich.

$K_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ bildet feine, seidenglänzende verfilzte Nadeln, ist luftbeständig und verliert sein Wasser völlig bei 100° [22, 81, 85, 92, 205, 397]; beim Glühen schmilzt es; die Schmelze erstarrt kristallinisch. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, weit besser in der Hitze; die aus der Schmelze gebildeten Kristalle sind aber auch in heißem Wasser nur wenig löslich.

Außer diesen Salzen und den später (S. 642) zu besprechenden Tetra- und Oktomolybdaten sind noch beschrieben $K_2O \cdot 2MoO_3$ und $K_2O \cdot 5MoO_3$, doch ist deren Existenz nicht sicher festgestellt.

Rubidiummolybdate. Trotz einiger neuerer umfangreicher Untersuchungen ist es nicht möglich, sich ein klares Bild von diesen Salzen zu verschaffen.

Normales Rubidiummolybdat Rb_2MoO_4 erhielt Piccini[173]) gelegentlich durch Glühen von $MoO_3F_2 \cdot 2RbF \cdot H_2O$ an der Luft; Ephraim und Herschfinkel[373]) haben es aus alkalischen Lösungen in hygroskopischen Blättchen (mit Kristallwasser?) dargestellt. Es wird ziemlich sicher durch Zusammenschmelzen der Komponenten oder aus äquimolaren Mengen Rb_2CO_3 und MoO_3 zu erhalten sein. Nach Retgers[165]) kristallisiert es in schwach polarisierenden, gerade auslöschenden Säulen.

Ein Rubidiumdimolybdat $Rb_2Mo_2O_7 \cdot 2H_2O$ erhielten Ephraim und Herschfinkel[373]), als sie die Lösung von 1 Mol Rb_2CO_3 mit 2 Molen MoO_3 kochten, von dem sogleich ausfallenden Tetramolybdat abfiltrierten und die Flüssigkeit so lange mit Salpetersäure von der Dichte 1,20 tropfenweise versetzten, als sich der entstehende Niederschlag wieder löste; es kristallisieren dann nach Einengen monokline (?) Prismen der angegebenen Formel, die in Wasser reichlich löslich sind.

Rubidiumparamolybdat $3Rb_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ (nach Wempe[397]) $5Rb_2O \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$) wurde zuerst von Delafontaine[86]) dargestellt*) durch Schmelzen von Rb_2CO_3 mit überschüssigem MoO_3, Aufnehmen mit heißem Wasser und Kristallisation der Lösung. Muthmann und Nagel[235]) erhielten dasselbe Salz, als sie 1 Mol Rb_2CO_3 mit 3 Molen MoO_3 schmolzen, die Schmelze völlig in viel Wasser lösten und die Flüssigkeit erkalten ließen. Nach Ephraim und Herschfinkel[373]) bildet es sich, wenn die Lösung von 1 Mol Rb_2CO_3 mit 2 Molen MoO_3 gekocht und die filtrierte Flüssigkeit eingeengt wird. Das Salz bildet sechsseitige gestreifte Prismen (rhombisch? [373])), isomorph mit Ammoniumparamolybdat; es verliert bei 120° 2 Mole H_2O, bei 180° das ganze Wasser[373]), löst sich sehr wenig in kaltem, viel mehr in heißem Wasser und läßt sich unzersetzt umkristallisieren (siehe jedoch unten bei Trimolybdat), ist also viel beständiger als das Kaliumsalz[86, 235]). Nach Wempe[397]) enthalten 100 ccm der bei 24° gesättigten Rubidiumparamolybdatlösung 1,941 g des Salzes.

Aus der Mutterlauge des Paramolybdats entstehen bei weiterem Eindampfen nach Ephraim und Herschfinkel[373]) kleine Nädelchen von $4Rb_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 12H_2O$ und $5Rb_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 14H_2O$, deren Individualität nicht feststeht.

Ein saures Paramolybdat $2Rb_2O \cdot H_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 5H_2O$ will Wempe[397]) erhalten haben durch Verdunsten einer mit Molybdänsäure völlig abgesättigten Rubidiumcarbonatlösung.

Rubidiumtrimolybdat $Rb_2Mo_3O_{10} = Rb_2O \cdot 3MoO_3$ erhielten Muth-

*) Er formulierte dies Salz irrtümlich $Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 2H_2O$.

mann und Nagel[235]) in wasserfreier Form als sie 1 Mol Rb_2CO_3 mit 3 Molen MoO_3 schmolzen und die kristallisierte Schmelze wiederholt auskochten, wobei dies Salz als weißes Kristallpulver hinterbleibt. Wird der erste Auszug dieser Schmelze in der Kälte konzentriert, so scheiden sich feine weiße Nadeln von $Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot H_2O$ ab. Ein Hydrat mit $3H_2O$ erhielt dagegen Wempe[397]), als er eine mit MoO_3 abgesättigte Rubidiumcarbonatlösung auf eine Glasplatte tropfte und verdunsten ließ, und zwar in Form eines weißen kristallinischen Salzes. Wurde dieselbe Lösung auf eine auf 30 bis 35° erhitzte Glasplatte getropft, so schieden sich kleine, durchsichtige, weiße Kristalle von $Rb_2MoO_4 \cdot Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 5H_2O$*) ab, die sich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser lösten und in Berührung mit Wasser zu einem weißen Kristallmehl zerfielen. Es ist einigermaßen auffallend, daß Wempe aus ein und derselben Lösung unter kaum merklich veränderten Versuchsbedingungen so gänzlich verschiedene Stoffe erhielt.

Als Zersetzungsprodukt des Paramolybdats wollen Ephraim und Herschfinkel[373]) ein wasserreiches Rubidiumtrimolybdat erhalten haben. Nach ihren Angaben scheiden sich aus einer Lösung von Rubidiumparamolybdat in wenig heißem Wasser zuerst Kristalle von $3Rb_2O \cdot 8MoO_3 \cdot 6H_2O$ ab, und die Mutterlauge liefert später beim Stehen $Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 6{,}5H_2O$ in zusammengeballten Nadeln. Die Bildung dieses Salzes würde dem Verhalten des Kaliumparamolybdats entsprechen, steht aber im Widerspruch zu älteren Angaben.

Cäsiummolybdate. Das normale Salz ist bisher nur von Retgers[165]) erwähnt worden, der es — ohne Angabe der Darstellung — als schwach polarisierende, gerade auslöschende Säulen beschreibt.

Cäsiumparamolybdat $3Cs_2O \cdot 7MoO_3 \cdot xaq$ oder $5Cs_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 11aq$ erhielt Rosenheim[226]) aus einer Auflösung von 2 Molen MoO_3 in 1 Mol $CsCO_3$; da das Salz wenig löslich ist, so scheidet es sich bereits aus verdünnten Lösungen in Kristallen ab. Dieselbe Verbindung stellte Wempe[397]) dar, indem er eine mit Molybdänsäure abgesättigte Cäsiumcarbonatlösung langsam verdunsten ließ; so entstanden weiße, durchsichtige, glasglänzende Kristalle, die wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Sie hielten sich in geschlossenem Gefäß unzersetzt, verwitterten aber an der Luft. Beim Erhitzen wurden sie undurchsichtig, verloren das Wasser und schmolzen bei Rotglut zu einer braunen, kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit. In Wasser lösen die Kristalle sich leicht, was Rosenheims Angabe widerspricht.

Wird das Cäsiumparamolybdat mit Wasser und überschüssiger Molybdänsäure gekocht und die Lösung auf eine Glasplatte getropft, so entsteht nach Wempe[397]) eine Haut glasglänzender Kristalle von nicht ganz klargestellter Zusammensetzung.

Im Widerspruch mit den vorstehenden Angaben steht der Befund von Ephraim und Herschfinkel[373]); nach ihnen bildet sich beim Kochen einer Lösung von 1 Mol Cäsiumhydroxyd mit 2 Molen MoO_3 zuerst ein wenig lösliches säurereiches Molybdat (s. S. 644), dessen Mutterlauge beim Verdampfen rhombische Prismen von $2Cs_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 5H_2O$ — nicht Paramolybdat! — liefert; werden diese mit der Lauge auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so zersetzen sie sich unter Bildung eines weißen amorphen Salzes, das

*) Dies wäre $Rb_2Mo_2O_7 \cdot 2{,}5H_2O = Rb_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 2{,}5H_2O$; es ist nicht ersichtlich, weshalb Wempe die merkwürdige Formulierung wählt.

$Cs_2Mo_3O_{10} \cdot H_2O$ (oder $3Cs_2O \cdot 10MoO_3 \cdot 3H_2O$) sein soll. Muthmann und Nagel[235]) konnten ein Trimolybdat nicht erhalten.

Ammoniummolybdate.

Die bereits mehrfach hervorgehobene mangelhafte Übersichtlichkeit unserer Kenntnis von den Alkalimolybdaten findet sich in gesteigerter Form bei den Ammoniumsalzen*); sie ist einerseits dadurch bedingt, daß das geringe Molargewicht von $(NH_4)_2O$ die Unterscheidung der einzelnen Formeln nach den Analysenbefunden erschwert; andererseits ist die Zusammensetzung der Ammoniummolybdatlösungen infolge der Flüchtigkeit des Ammoniaks weniger scharf definiert als bei den Molybdaten der fixen Alkalien. Verhältnismäßig geringe Unterschiede in der Temperatur und Dauer der Versuche können demnach bereits wesentliche Änderungen der Ergebnisse hervorrufen.

Die wirklich vorhandenen Schwierigkeiten sind unnötig vermehrt worden durch einen wenig überzeugend begründeten Versuch Klasons[264]), die „sauren" Ammoniummolybdate als verschiedene Sättigungsstufen einer Trimolybdänsäure $H_6Mo_3O_{12}$ und deren Doppelsalze zu erklären. Es wird deswegen bei der folgenden Besprechung der Ammoniummolybdate — wie auch sonst — eine Gruppierung nach dem empirisch festgestellten Verhältnis $(NH_4)_2O : MoO_3$ vorgenommen, womit aber über die Konstitution dieser Verbindungen keinerlei Aussagen gemacht werden sollen.

Das wasserfreie System $NH_3 + MoO_3$ kann naturgemäß Ammoniummolybdate nicht liefern; die Produkte der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf MoO_3 sind unter Imidomolybdaten (S. 650) besprochen.

Neutrales Ammoniummolybdat $(NH_4)_2MoO_4$ kristallisiert aus stark ammoniakalischen Lösungen von Molybdänsäure, die man durch Auflösen von MoO_3 oder sauren Ammoniummolybdaten in konzentriertem Ammoniak in der Wärme erhält. Bei hinreichender Konzentration scheidet es sich ohne weiteres beim Erkalten ab, sonst kann es durch Zusatz von Alkohol gefällt werden (Flückiger[36]), Svanberg und Struve[22]), Marignac[45]), Rosenheim[450])). Werncke[106]) erhielt es gelegentlich aus der Mutterlauge eines Phosphormolybdates. Während Svanberg und Struve das Salz in kleinen vierseitigen Prismen und Flückiger in zollangen Nadeln erhielten, scheidet es sich nach Marignac und Keferstein[48]) in zarten Platten ab, die monoklin-prismatisch sind, vom Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}9542 : 1 : 1{,}2066$, mit dem Neigungswinkel $\beta = 117^0 45'$ (nach Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 2, S. 358). Es ist isomorph mit Ammoniumchromat und -selenat (Wyrouboff[182]), Retgers[174])). Das spezifische Gewicht ist nach Schröder[112]) = 2,270. Es verwittert nach Marignac ziemlich rasch an der Luft unter Abgabe von Ammoniak; in Berührung mit Wasser verwandelt es sich sogleich in ein saures Salz[22]), was nach seiner Darstellung leicht verständlich ist. Seine rein wässerigen Lösungen enthalten demnach wohl nur in geringer Menge MoO_4'' und überwiegend kompliziertere Anionen; ihr Verhalten ergibt sich aus den allgemeinen Reaktionen der Molybdate. Über die Elektrolyse ammoniakalischer Molybdatlösungen siehe S. 608.

*) In Gmelin-Krauts Handbuch (7. Aufl.) III, 1, S. 912ff. sind diese Verbindungen in Ammoniummolybdate und Molybdäntrioxyd-Ammoniake eingeteilt; bisweilen wird dasselbe Salz getrennt in beiden Abteilungen behandelt.

Ammoniumdimolybdat $(NH_4)_2Mo_2O_7$ soll wasserfrei, als weißes Kristallpulver nach Svanberg und Struve[22]) beim Verdunsten der Mutterlauge des neutralen Salzes entstehen, wobei dauernd Ammoniak entweicht. Die Existenz dieser Verbindung ist durchaus nicht sicher gestellt.

Das Hydrat $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$ erhielt Mauro[146]), als er eine Lösung von $MoO_2F_2 \cdot 2NH_4F$ in Ammoniak verdunsten ließ. Das Salz bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende Kristalle, die nach Messungen von Scacchi[147]) monoklin sind, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9663:1:0{,}9450$, mit dem Neigungswinkel $\beta = 107^0\,12'$. An der Luft werden die Kristalle trübe, bei 100° erleiden sie einen geringen Gewichtsverlust.

Ein weiteres Hydrat $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot 1\frac{1}{3}H_2O$ (oder $4H_2O$?), liegt nach Klason[264]) in einem von Rammelsberg[82]) beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge von Ammoniumparamolydat erhaltenen Salze vor; Rammelsberg selbst hatte es als $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 12H_2O$ formuliert; seine Analysenzahlen ergeben aber ziemlich genau $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1:2$. Klason erhielt dementsprechend diese Verbindung, die er $(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} \cdot 4H_2O$ schreibt, aus Paramolybdat durch Zusatz von Ammoniak. Rosenheim[219]), der Rammelsbergs Formulierung als zutreffend betrachtete, erhielt sie ebenfalls stets aus Lösungen mit einem Verhältnis $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1:2$. Dieses Salz kristallisiert in kleinen, durchsichtigen, glänzenden Kristallen des monoklinen Systems vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}4977:1:0{,}7461$ mit dem Neigungswinkel $\beta = 106^0\,35'$ (nach Rammelsbergs Messungen bei Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 2, S. 604). Es ist leichter löslich als das gewöhnliche Parasalz; seine Lösungen liefern jedoch beim Erkalten im wesentlichen die letzte Verbindung[82]).

Aus Überführungsversuchen an Lösungen mit $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1:2$ leitet Rosenheim[219]) die Überführungszahl des Mo_2O_7''-Ions im Ammoniumdimolybdat zu 0,535 ab.

Ammoniumparamolybdat $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$ oder $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$, nach Rosenheim[450]) $(NH_4)_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$, ist das „molybdänsaure Ammonium" des Handels; es wird stets erhalten, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak freiwillig verdunsten läßt oder auch eindampft, wobei etwa vorhandenes überschüssiges Ammoniak entweicht. Auch bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen gekühlten Molybdatlösung mit Diaphragma bildet sich nach Junius[315]) aus der Anodenflüssigkeit Paramolybdat.

Berzelius hatte diese Verbindung als „zweifachsaures Salz" betrachtet, Svanberg und Struve[22]) sowie Berlin[25]) benutzten dafür die Formel $2(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 3H_2O$, während Marignac[45]) und Delffs[32]) sie als $(NH_4)HMoO_4$ auffaßten. Von Delafontaine[81]) und Ullik[85]) ist dann die oben an erster Stelle angegebene Formulierung (3:7) sehr wahrscheinlich gemacht worden, die ganz allgemein in Gebrauch gekommen ist. Später haben sich Junius[315]) sowie Sand und Eisenlohr[346]) für die oben an zweiter Stelle angeführte Formel (5:12) ausgesprochen, die Rosenheim[450]) noch umgeformt hat. (Vgl. hierzu S. 578.) Nach Klason[264]) wird das Paramolybdat am besten durch die Formel $5NH_3 \cdot 6MoO_3 \cdot 6H_2O$ ausgedrückt, die einem Doppelsalz $(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$ entsprechen soll. Die — wenig stichhaltige — Begründung dieser Auffassung entzieht sich der Wiedergabe.

Ammoniumparamolybdat bildet große, klare, farblose, sechsseitige Prismen; monoklin, vom Achsenverhältnis a : b : c = 0,6297 : 1 : 0,2936, mit dem Neigungswinkel $\beta = 91^0\,12'$[22, 45, 65, 81, 82]) (s. auch Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 2, S. 603). Das Salz ist luftbeständig und verliert nach Klason[264]) auch über P_2O_5 kein Wasser; nach Westphal[207]) entweichen über Trockenmitteln $2H_2O$, bei 100° weitere $2H_2O$ und über 100° geht auch NH_3 fort, so daß bei 150° $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ zurückbleibt; beim Glühen unter Luftausschluß entsteht MoO_2.

Die Lösung des Salzes reagiert sauer; über ihre Gefrier- und Siedepunkte liegen für einige Konzentrationen Angaben von Klason[264]) vor:

g Lösungsmittel	g gelöstes Salz	Gefrierpunktserniedrigung	Daraus berechnetes Molargew.
23,22	3,5846	0,625°	452
23,91	4,1041	0,665°	472
		Siedepunktserhöhung	
18,9	4,4281	0,35°	348
18,9	4,5445	0,33°	379
16,9	5,4519	0,42°	399

(Rosenheims Formel entspricht, abgesehen von der Ionisation, das Molekulargewicht 1057.)

Für das äquivalente elektrische Leitvermögen ($\lambda_{25°}$) fand Terwelp[289]) bei 25° (umgerechnet auf rez. Ohm):

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$l/1/6[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$
$\lambda_{25°} =$	105,5	119,7	131,5	142,2	154,4	170,9	rez. Ohm.

Ammoniumparamolybdat ist in Lösung in geringem Umfang hydrolytisch gespalten, und zwar beträgt bei 25° die H·-Konzentration einer 0,01-molaren Lösung $1{,}17 \times 10^{-4}$, was einer Spaltung von 0,19 Proz. im Sinne der Gleichung $Mo_{12}O_{41}^{10'} + 3H_2O \rightleftarrows 2Mo_6O_{22}^{8'} + 6H\cdot$ entspricht. Über den Mechanismus dieser Hydrolyse, der zur Aufstellung dieser Gleichung führt, sind umfangreiche Untersuchungen von Sand und Eisenlohr[346]) ausgeführt worden, die bereits oben S. 580 besprochen sind, da sie Aufschluß geben über die Ionengleichgewichte der Molybdatlösungen im allgemeinen. Die erwähnte Hydrolyse ist auch analytisch von Interesse, weil sie eine quantitative Bestimmung der Molybdänsäure in diesem Salz ermöglicht. Wird nämlich Ammoniumparamolybdat mit Kaliumjodid-Kaliumjodatgemisch gekocht, welches nach der Gleichung $5J' + JO_3' + 6H\cdot \rightarrow 6J + 3H_2O$ Wasserstoffionen verbraucht, so verläuft die Hydrolyse quantitativ zu Ende, wobei eine der vorhandenen Menge Molybdänsäure äquivalente Jodmenge freigemacht wird, die leicht titrimetrisch zu bestimmen ist[316, 364]).

Über die allgemeinen Reaktionen des Parasalzes siehe S. 583.

Aus konzentrierten Lösungen von Ammoniumparamolybdat scheidet sich beim Stehen das Trimolybdat aus; beim Erhitzen dagegen soll sich Tetramolybdat bilden (s. S. 645).

Bei der Elektrolyse von Ammoniumparamolydat mit Diaphragma entsteht nach Junius[315]) an der Anode Ammoniumtetramolybdat (s. S. 645).

$2(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot aq = (NH_4)_4Mo_5O_{17} \cdot aq$ soll sich nach Jean[103]) beim Kochen von Natriummolybdat mit Ammoniumchlorid in amorpher Form abscheiden. Auch Baragiola[276]) erhielt Produkte dieser Sättigungsstufe, wenn neutrales Kaliummolybdat mit Ammoniumchlorid gekocht oder eingedampft wurde; die Präparate enthalten aber gleichzeitig Kalium und Ammonium in wechselnden Mengen und sind demnach wohl Gemische; immerhin ist die konstante Wiederkehr des Verhältnisses $R_2O : MoO_3 = 2 : 5$ bemerkenswert.

Ammoniumtrimolybdat $(NH_4)_2Mo_3O_{10} \cdot aq$ bildet sich, wenn den Ammoniumparamolybdatlösungen Basis entzogen wird; so beobachtete Berlin[26]) seine Entstehung durch freiwillige Zersetzung solcher Lösungen unter 10° (beim Stehen?); Westphal[207]) erhielt es aus konzentrierten Lösungen (unter NH_3-Verlust) nach längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur, und auch Kämmerer[97]) sah es sich aus einer ammoniakalischen Molybdänsäurelösung nach vielen Monaten abscheiden. Andererseits stellte Klason[264]) dies Salz dar, indem er eine Ammoniumparamolybdatlösung mit der zu seiner Bildung berechneten Menge Salzsäure versetzte; auch Wempe[397]) erhielt es in ähnlicher Weise.

Der Wassergehalt von Ammoniumtrimolybdat scheint je nach den Bedingungen 1 oder 3 Mole H_2O zu betragen[97, 264]). Dementsprechend wird auch die äußere Form verschieden beschrieben. Während Berlin und Kämmerer seidenglänzende, verfilzte (oder zu radialfaserigen Warzen vereinigte) Nadeln — wie bei den anderen Trimolybdaten — beobachteten, spricht Klason von „körnigen Kristallkrusten". Das 3-Hydrat verliert nach Klason über P_2O_5 $1\frac{1}{2}$ Mole Wasser. Es löst sich sehr wenig in kaltem, leicht dagegen in heißem Wasser, kristallisiert aus dieser Lösung aber nur langsam und unrein wieder aus.

Ammoniumtetramolybdat und alle stärker sauren Salze werden unter „Metamolybdate" (S. 644) besprochen werden.

Ein Tetraäthylammoniummolybdat $[(C_2H_5)_4N]_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$ hat Classen[78]) in Form weißer, zerfließlicher Kristalle erhalten. Ferner sind beschrieben Molybdate von Äthylamin, Anilin, Pyridin und Guanidin; dieses hat nach Rosenheim[450]) die Zusammensetzung $5(CN_3H_6)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 4H_2O$.

Hydroxylammoniummolybdate sind bisher nicht beschrieben worden; dagegen kennt man zwei kompliziert zusammengesetzte hydroxylaminhaltige Verbindungen der Molybdänsäure, deren genaue Natur noch nicht erforscht ist. Beim Vermischen einer konzentrierten Lösung von 5 g Ammoniumparamolybdat mit einer an Kaliumcarbonat übersättigten Lösung von 10 g Hydroxylammoniumchlorid erhielten Kohlschütter und Hofmann[248]) auf Zusatz von Alkohol leicht lösliche Nadeln von $MoO_4H_2(NH_3O)_3(NH_2OK)$, das sie als Kaliumsalz einer Molybdänhydroxylaminsäure $Mo\begin{matrix}(NH_2O)_2\\(OH)_2\\(ONH_4O)_2\end{matrix}$ betrachten. Aus Ammoniummolybdat, Hydroxylammoniumchlorid und Ammoniak bildete sich eine wenig lösliche Verbindung $MoO_3 \cdot (NH_3O)_2 \cdot NH_3$ in hellgelben Kristallkrusten, die wahrscheinlich als Ammoniumsalz einer Säure $O=Mo\begin{matrix}(OH)_2\\(NH_2O)_2\end{matrix}$ zu betrachten ist.

Doppelsalze der Alkalimolybdate sind nur in wenigen Fällen hinreichend genau charakterisiert.

Normales Kalium-Natriummolybdat $K_2MoO_4 \cdot 2Na_2MoO_4 \cdot 14H_2O$ — das Delafontaine[81]) irrtümlich als $K_2MoO_4 \cdot 5H_2O$ beschrieben hatte — erhielt Ullik[85]) beim Neutralisieren einer Suspension von Kaliumtrimolybdat in Wasser mit Natriumcarbonat, aber auch aus Natriumtrimolybdat und Kaliumcarbonat in ähnlicher Weise, sowie schließlich aus der Lösung einer Schmelze von K_2CO_3, Na_2CO_3 und MoO_3; es kristallisiert in klaren großen Prismen, dihexagonal bipyramidal, vom Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}2839$ (Ullik[85]), Marignac bei Delafontaine[81]); s. auch Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 2, S. 370). Beim Erhitzen verliert es sein Wasser, schmilzt dann unter Rotglut und erstarrt strahlig-kristallinisch. In kaltem und heißem Wasser ist es — auch nach dem Schmelzen — sehr leicht löslich; die Lösung reagiert alkalisch.

Ammonium-Natriumtrimolybdat $NH_4NaMo_3O_{10} \cdot H_2O$ erhielt Mauro[120]) beim Kochen von Ammoniumparamolybdat mit Boraxlösung als weißen Niederschlag, der aus zarten mikroskopischen Nadeln besteht; es verliert bei 100° kein Wasser, löst sich wenig in kaltem, stärker in heißem Wasser und kristallisiert aus der Lösung unverändert aus.

Gemische von Alkalidoppelmolybdaten oder auch isomorphe Gemische sind wahrscheinlich die Produkte, die Baragiola[276]) bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid auf neutrales Kaliummolybdat oder Natriummolybdat erhielt; sie enthielten alle NH_4 und K oder NH_4 und Na in wechselnden Mengen, während das Verhältnis $R_2O:MoO_3$ bei Anwendung von Kaliummolybdat = 2:5, beim Natriummolybdat aber 1:3 war.

Kupfermolybdate. Molybdate des einwertigen Kupfers sind bisher nicht dargestellt worden; auch unsere Kenntnisse der Verbindungen des zweiwertigen Kupfers mit Molybdänsäuren sind nur wenig sicher.

Normales Kupfermolybdat ist nicht bekannt. Wird eine siedende Kupfersulfatlösung mit Ammoniumparamolybdat gefällt*), so entsteht ein schweres, grünes, amorphes Pulver, das nach Struve[40]) die Zusammensetzung $4CuO \cdot 3MoO_3 \cdot 5H_2O$ hat, bei 100° 3 Mole Wasser, bei höherer Temperatur den Rest verliert und dabei dunkelbraunrot wird. Besser charakterisiert sind die Kupferamminmolybdate:

$[Cu(NH_3)_4]MoO_4$ erhielt Jörgensen[220]), als er Natriummolybdat mit überschüssigem Kupfersulfat fällte, den lichtgrünen Niederschlag in Ammoniakflüssigkeit löste und die Lösung mit Alkohol fällte oder unter Zusatz von Alkohol kristallisieren ließ. Das Salz kristallisiert in langen dunkelblauen Nadeln, die leicht Ammoniak verlieren und sich dabei grün färben.

Eine ammoniakärmere Verbindung $[Cu(NH_3)_2]MoO_4 \cdot H_2O$ stellte Briggs[302]) her, indem er eine Lösung, die in 350 ccm 24 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 13 g Ammoniumparamolybdat und 40 ccm konzentriertes Ammoniak enthielt, an der Luft kristallisieren ließ; hierbei entstehen tiefblaue Prismen, die leicht Ammoniak verlieren, durch Wasser zersetzt werden, aber aus Ammoniakflüssigkeit umkristallisiert werden können. Bei erhöhter Konzentration des Molybdates — 20 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 50 g Ammoniumparamolybdat und 70 ccm konzentriertes Ammoniak in 210 ccm Lösung — erhielt Briggs[302]) das Salz $[Cu(NH_3)_2](NH_4)_2(MoO_4)_2$ in hellblauen Kristallen.

Während die drei soeben erwähnten Verbindungen sich vom (unbekannten) normalen Kupfermolybdat ableiten, gehört ein von Struve[40]) dargestelltes

*) Über den Verlauf der Reaktion in der Kälte s. nächste Seite.

Doppelsalz zur Klasse der sauren Molybdate; es scheidet sich in weißblauen mikroskopischen Rhomben beim Einengen der Mutterlauge von $4CuO \cdot 3MoO_3 \cdot 5H_2O$ aus, oder wenn kalte Kupfersulfatlösung mit überschüssigem Ammoniumparamolybdat versetzt wird. Rosenheim[450]) erhielt es aus Lösungen von 2 Molen $CuSO_4$ und 1 Mol Ammoniumparamolybdat. Das Salz ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Seine Zusammensetzung ist nach Struve $(NH_4)_2O \cdot CuO \cdot 5MoO_3 \cdot 9H_2O$. Rosenheim[450]) betrachtet es aber als Ammoniumsalz einer Kupfermolybdänsäure $(NH_4)_4H_6[Cu(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$.

Kupfertrimolybdat $CuO \cdot 3MoO_3 \cdot 9H_2O$ stellte Ullik[85]) dar, indem er eine durch Kochen von suspendiertem Kupfercarbonat mit MoO_3 im Überschuß hergestellte Lösung freiwillig verdunsten ließ. Es bilden sich hellblaue, verfilzte oder zu radialfaserigen Warzen vereinigte Nadeln, die sich sehr wenig in kaltem, stark in heißem Wasser lösen. — Wird die erwähnte Lösung schnell, durch Verdunsten einzelner Tropfen auf einer Glasplatte konzentriert, so entsteht eine amorphe, gummiartige, hellgrünblaue Masse, die sich in kaltem Wasser leicht löst und die Zusammensetzung $CuO \cdot 3MoO_3 \cdot 13H_2O$ besitzt.

Normales **Silbermolybdat** Ag_2MoO_4 wird als weißer (gelbweißer), amorpher, käsiger Niederschlag bei Zusatz von $Ag^{\cdot}$ zu MoO_4''-Lösungen gefällt (Svanberg und Struve[22]), Smith und Bradbury[166])). In kristallisierter Form erhält man es — und zwar als farblose, stark lichtbrechende Oktaeder — wenn man ein stark ammoniakalisches Lösungsgemisch von Ammoniummolybdat und Silbernitrat freiwillig verdunsten läßt; die Kristalle sind regulär (Debray[88]) nach Muthmann[156]), Groth, Bd. 2, S. 321), Oktaeder mit untergeordneten Flächen (311). Silbermolybdat färbt sich beim Erhitzen rot und schmilzt leicht zu einer gelben Flüssigkeit. Es löst sich, besonders in frisch gefällter amorpher Form, etwas in Wasser, leicht in Salpetersäure sowie in Natriumhydroxyd- und Kaliumcyanidlösungen; infolgedessen eignet es sich nicht für die quantitative Abscheidung der Molybdänsäure. Von Chlor wird es — selbst geschmolzen — nicht verändert[121]).

Ein Silberamminmolybdat $[Ag(NH_3)_2]_2MoO_4$ entsteht nach Widmann[102]), wenn eine ammoniakalische Silbermolybdatlösung in einer Ammoniakatmosphäre verdunstet wird, oder wenn man NH_3 auf das feste Salz einwirken läßt; im letzten Fall erhält man ein weißes Pulver, aus der Lösung dagegen große Kristalle, die wahrscheinlich mit dem analogen Wolframat isomorph sind. Bei 65° entweicht das Ammoniak vollständig.

Eine ammoniakalische Silbermolybdatlösung wird nach Wöhler und Rautenberg[66]) durch Wasserstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur, viel schneller bei 90° unter Braunfärbung reduziert; hierbei bildet sich ein schweres schwarzes Kristallpulver von regulären Oktaedern, das aus „Silbersubmolybdat $Ag_4Mo_2O_7$" bestehen soll. Nach Muthmann[141]) handelt es sich jedoch um ein Gemisch von metallischem Silber und Silbermolybdat, und nach unseren heutigen Kenntnissen vom „Silbersuboxyd" darf man wohl sagen, daß es ein durch kolloidales Silber gefärbtes Silbermolybdat war, womit auch die angegebene Kristallform übereinstimmen würde.

Silberparamolybdat konnte Junius[315]) nicht erhalten; bei der Umsetzung heißer Lösungen von Paramolybdaten mit $Ag^{\cdot}$ entstand vielmehr ein gelblicher Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadeln besteht und einem Silberdimolybdat $Ag_2Mo_2O_7$ entspricht, wenig löslich in Wasser, leicht

löslich in Kaliumcyanidlösung. Dieselbe Verbindung entsteht nach Péchard[175]) auch beim Erhitzen von Silberpermolybdat $AgMoO_4$.

Bei der Umsetzung von Kaliumtrimolybdat mit Silbernitrat erhielten Svanberg und Struve[22]) einen gelbweißen, flockigen Niederschlag, der aber nicht die Zusammensetzung eines Trimolybdats hatte, sondern der Formel $2Ag_2O \cdot 5MoO_3$ ungefähr entsprach; es ist nicht zu entscheiden, ob dies eine einheitliche Verbindung war.

Über **Goldmolybdate** liegt nur eine Angabe von Richter vor (? zitiert nach Gmelin-Kraut, 7. Aufl., Bd. V, 2, S. 318), wonach eine Aurichloridlösung mit Kaliummolybdat einen gelben Niederschlag gibt, der wenig in Wasser, leicht in Salz- und Salpetersäure löslich ist. Ob es sich um ein Molybdat handelt, ist nicht zu entscheiden.

Normales **Berylliummolybdat** $BeMoO_4 \cdot 2H_2O$ erhielten Rosenheim und Woge[227]) unmittelbar aus Molybdänsäure und Berylliumhydroxyd. Werden die beiden Stoffe (je 1 Mol) mit Wasser gekocht, so tritt fast völlige Lösung ein, und beim Einengen scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nach längerer Zeit zu einem Aggregat von Nadeln der angegebenen Zusammensetzung erstarrt, die allerdings nicht völlig rein sind.

Bei derselben Arbeitsweise hatte früher Atterberg[101]) ein aus feinen verfilzten Nadeln bestehendes Salz erhalten, das er als basisches Molybdat $2BeO \cdot MoO_3 \cdot 3H_2O$ betrachtete; der Widerspruch bedarf noch der Aufklärung.

Versuche zur Darstellung von Doppelmolybdaten des Berylliums durch Absättigen von Alkaliparamolybdatlösungen mit Berylliumhydroxyd lieferten keine positiven Ergebnisse[227]).

Magnesiummolybdate sind etwas vollständiger untersucht als die Molybdate der Erdalkalimetalle. Man kennt das neutrale Salz mit mehreren Hydraten, die interessante Beziehungen zum Magnesiumsulfat zeigen, ferner die Paraverbindung, das Trimolybdat und einige Doppelsalze. Alle diese Stoffe sind in Wasser löslich.

Das wasserfreie normale Magnesiummolybdat $MgMoO_4$ wird durch nicht zu starkes Glühen seiner Hydrate erhalten; es löst sich langsam unter Entwicklung von Wärme in Wasser (Ullik[85])). Ein in weißen tetragonalen Nadeln kristallisierendes Mineral Belonosit aus einer Vesuvlava ist nach Scacchi[124]) vielleicht $MgMoO_4$.

Zur Herstellung seiner Hydrate kocht man Magnesiumoxyd in wässeriger Suspension mit Molybdäntrioxyd*) und engt das Filtrat ein**) (Struve[40]), Ullik[85])). Arbeitet man dabei unterhalb 30°, so erhält man das rhombische 7-Hydrat, bei höherer Temperatur entsteht das trikline 5-Hydrat (Wyrouboff[155])). Eine genaue Bestimmung des Umwandlungspunktes ist bisher nicht ausgeführt worden.

$MgMoO_4 \cdot 7H_2O$[85, 86, 155]) kristallisiert in glasglänzenden, dünnen, zu Drusen vereinigten Prismen, die rhombisch und mit dem analog zusammengesetzten Bittersalz ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) isomorph sind. An der Luft verwittert es; in geschlossenen Gefäßen wird es feucht (teilweise „Schmelzung"). Beim Glühen gibt es alles Wasser ab, ohne zu schmelzen. Es löst sich leicht in kaltem und heißem Wasser.

*) MoO_3 muß frei von Ammoniak sein, weil sich sonst störende Doppelsalze bilden.

**) Auch aus Lösungsgemischen von Na_2MoO_4 und $MgCl_2$ kann man beim Einengen diese Salze erhalten (Westphal[207])).

$MgMoO_4 \cdot 5H_2O$[40, 86, 155]) kristallisiert in großen glänzenden Prismen oder Tafeln des triklinen Systems, isomorph mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ und $MgCrO_4 \cdot 5H_2O$, mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}5264:1:0{,}5732$ und den Neigungswinkeln $\alpha = 80^0\,43'$, $\beta = 98^0\,52'$, $\gamma = 107^0\,28'$. Seine Dichte ist 2,208. Bei 120° verliert es 3 Mole Wasser, den Rest erst bei Rotglut, wo noch keine Zersetzung eintritt (Wyrouboff[155])). Es ist leicht in kaltem und heißem Wasser löslich.

Magnesiumparamolybdat $3MgO \cdot 7MoO_3 \cdot 20H_2O$ stellte Ullik[85]) dar, indem er eine mit Salpetersäure versetzte Lösung des normalen Magnesiummolybdats (8 Mole HNO_3 auf 7 Mole $MgMoO_4$) freiwillig verdunsten ließ. Das Salz kristallisiert in kleinen, durchsichtigen, glasglänzenden, dicktafeligen schiefen Prismen, die sich vielfach zu Drusen vereinigen; es ist luftbeständig und löst sich ziemlich stark in kaltem, noch besser in heißem Wasser. Bei Rotglut verliert es alles Wasser und ist dann nur noch in Ammoniak löslich.

Magnesiumtrimolybdat $MgMo_3O_{10} \cdot 10H_2O = MgO \cdot 3MoO_3 \cdot 10H_2O$ erhielt Ullik[85]) beim freiwilligen Verdunsten einer mit überschüssiger Essigsäure versetzten Lösung des normalen Magnesiummolybdats. Es kristallisiert in verfilzten oder zu radialfaserigen, seidenglänzenden Warzen vereinigten Nadeln und löst sich wenig in kaltem, stark dagegen in heißem Wasser. Der angegebene Wassergehalt bezieht sich auf lufttrockenes Salz.

Doppelsalze sind bisher vorwiegend vom normalen $MgMoO_4$ bekannt; sie weisen interessante Isomorphiebeziehungen zu den analogen Sulfaten und Chromaten auf. Zur Darstellung dieser von Ullik[85, 92]) untersuchten Doppelsalze mischt man die Lösungen äquimolarer Mengen der Komponenten, $MgMoO_4$ und K_2MoO_4 oder $(NH_4)_2MoO_4$, und läßt entweder freiwillig verdunsten oder dampft auf dem Wasserbade ein. Die Zusammensetzung der Doppelsalze entspricht der Formel $MgR^I_2(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($R^I = K$, NH_4), während der bei den Sulfaten und Chromaten so häufig auftretende Typus mit 6 Molen Wasser in reinem Zustand nicht erhalten worden ist.

$MgK_2(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ bildet kleine, glasglänzende, zu Drusen vereinigte Kristalle, ist luftbeständig, verliert das Wasser bei mäßigem Erhitzen und schmilzt bei schwacher Rotglut zu einer klaren Flüssigkeit, die kristallinisch erstarrt. Das wasserhaltige Salz löst sich langsam in kaltem, stark in heißem Wasser; auch das geschmolzene Salz ist vollständig löslich.

Aus einem Lösungsgemisch von $MgMoO_4$ und K_2SO_4 kristallisieren die Komponenten getrennt aus (anders bei $(NH_4)_2SO_4$), dagegen lieferte eine Lösung äquivalenter Mengen von $MgMoO_4$ und K_2CrO_4 kleine hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung $MgK_2(MoO_4)(CrO_4) \cdot 2H_2O$, die in Form und Verhalten dem obigen Doppelsalz ähnlich sind (Ullik[85])). Daß bei diesem Präparat die Mengen MoO_3 und CrO_3 in stöchiometrischem Verhältnis stehen, ist wohl Zufall, vielmehr ist anzunehmen, daß ein isomorphes Gemisch von $MgK_2(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ und $MgK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$ vorliegt.

$Mg(NH_4)_2(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kristallisiert in etwas größeren Kristallen als das Kaliumsalz, augenscheinlich aber in derselben Form und isomorph mit diesem. Es löst sich leicht in Wasser und verliert bei schwachem Glühen Wasser und Ammoniak[85]).

Bei der Kristallisation der Lösungsgemische von $MgMoO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ (oder $MgSO_4$ und $(NH_4)_2MoO_4$) — durch freiwillige Kristallisation oder Ein-

engen in der Wärme und Abkühlen — entstehen isomorphe Gemische der Molybdat- und Sulfatdoppelsalze, in denen das Verhältnis $MoO_3 : SO_3$ sowohl von den angewandten Konzenfrationen der Komponenten in der gewöhnlichen Weise, wie auch von den Kristallisationsbedingungen abhängt. Beim Eindampfen und Abkühlen sowie beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen erhält man verhältnismäßig molybdatarme Gemische, durch Vermischen heißgesättigter Lösungen der Komponenten aber molybdatreichere; dies erklärt sich ungezwungen aus dem freiwilligen Zerfall des normalen Molybdats — bei der ersten Arbeitsweise — in Ammoniak und Paramolybdat, welches an der Doppelsalzbildung nicht mehr teilnimmt. Die Zusammensetzung dieser isomorphen Gemische entspricht der Formel

$$Mg(NH_4)_2(xMoO_4, ySO_4) \cdot 6H_2O \quad (x + y = 2);$$

dies ist einigermaßen auffällig, weil das analoge reine Doppelmolybdat mit 6 Molen Wasser, wie erwähnt, nicht zu erhalten war. Die Mischkristalle gehören — ebenso wie das reine Doppelsulfat $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — dem monoklinen System an; molybdatreiche und molybdatarme unterscheiden sich jedoch etwas in ihrer Tracht (Ullik[92]), v. Zepharovich[90])).

Aus gemischten Lösungen von $MgMoO_4$ und $(NH_4)_2CrO_4$ erhielt Ullik[92]) ganz ähnliche Molybdat-Chromatmischkristalle wie die soeben beschriebenen; sie sind jedoch nicht näher untersucht worden.

Ein Ammonium-Magnesiumparamolybdat erhielten Westphal[207]) und Rosenheim[450]) aus dem Lösungsgemisch von 1 Mol Ammoniumparamolybdat und 2 Molen Magnesiumnitrat in farblosen Kristallen, deren Zusammensetzung nach Rosenheim $(NH_4)_3MgH_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot 6H_2O$ ist.

Neutrales **Calciummolybdat** $CaMoO_4$ — das im Gemisch mit $CaWO_4$ natürlich als grünlich gelbes Mineral Powellit vorkommt — bildet sich als weißer, unlöslicher Niederschlag bei Zusatz von Calciumchlorid zu einer Lösung von neutralem Natriummolybdat, jedoch nicht in kalter verdünnter Lösung, auch nicht in Gegenwart von Essigsäure; es löst sich in Salzsäure auf (Ullik[85]), Smith und Bradbury[166])). In kristallisierter Form — als weiße, mikroskopische, tetragonale Pyramiden — erhielt es Schultze[73]) ganz ähnlich wie das Barium- und Strontiumsalz. Nach Hjortdahl[137]) sind die Kristalle tetragonal-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}5457$. Von Michel[196]) ist ein Gemisch von Calciummolybdat mit 10 Proz. WO_3 — also synthetischer Powellit — kristallisiert erhalten worden, und zwar in Formen, die denen des reinen $CaMoO_4$ sehr ähnlich sind. Die Dichte der natürlichen Kristalle ist 4,35.

Calciumtrimolybdat $CaMo_3O_{10} \cdot 6H_2O = CaO \cdot 3MoO_3 \cdot 6H_2O$ erhielt Ullik[85]), als er Calciumcarbonat in wässeriger Suspension mit viel überschüssigem Molybdäntrioxyd kochte und das Filtrat freiwillig verdunsten ließ, in radialfaserigen Warzen (aus feinen Nadeln) mit Seidenglanz oder verfilzten Nadeln, in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser leicht löslich.

Ein Ammonium-Calciumparamolybdat entsteht nach Westphal[207]) und Rosenheim[450]) aus Ammoniumparamolybdatlösung bei Zusatz von Calciumchlorid in weißen Nadeln; Rosenheim formuliert es entsprechend dem Magnesiumsalz als $(NH_4)_3CaH_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot 9H_2O$.

Von **Strontiummolybdaten** ist bisher nur das normale Salz $SrMoO_4$ dargestellt, und zwar durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Natriummolybdat, zwei Teilen Strontiumchlorid und 2 Teilen Natriumchlorid; es bildet

weiße quadratische Pyramiden, die nach Hjortdahl[137]) ebenso wie beim Bariumsalz ausgebildet sind, mit dem Achsenverhältnis a:c = 1:1,5738 (Schultze[73])); seine Dichte ist bei 21° (im Mittel) 4,145 (Clarke und Marsh[107])). Nach Smith und Bradbury[166]) löst sich 1 Teil $SrMoO_4$ in 9600 Teilen Wasser bei 17°.

Bariummolybdate. Bekannt sind die gewöhnlichen Verbindungstypen, während die Existenz eines gelegentlich beschriebenen basischen Salzes als höchst zweifelhaft erscheinen muß. Allen durch Doppelzersetzung erhaltenen Salzen haftet hartnäckig Alkali oder Ammoniak aus der Mutterlauge an.

Normales Bariummolybdat $BaMoO_4$ wird hergestellt durch Umsetzung neutraler oder ammoniakalischer Ammoniummolybdatlösungen mit Bariumchlorid; es scheidet sich so als ein feines Kristallpulver ab, das von Spuren Ammoniak durch Waschen nicht zu befreien ist (Svanberg und Struve[22])). In deutlich kristallisierter Form erhielt es Schultze[73]) beim Verschmelzen von 2 Teilen Natriummolybdat, 6 Teilen Bariumchlorid und 2 bis 4 Teilen Natriumchlorid. Unter diesen Verhältnissen entstehen — schwieriger als beim analogen Calcium- und Strontiumsalz — mehr oder weniger große, oft zu langen Nadeln zusammengewachsene tetragonale Pyramiden mit dem Achsenverhältnis a:c = 1:1,6232 (Hjortdahl[137])). Die Dichte ist nach Clarke und Marsh[107]) bei 17,5° 4,659, bei 19,5° 4,648. In Wasser ist das Salz sehr wenig löslich; 1 Teil wird von 17200 Teilen Wasser bei 23° aufgenommen; durch Ammoniumnitrat wird die Löslichkeit erhöht (Smith und Bradbury[166])). Es ist löslich in Säuren, und bei Zusatz von Ammoniak zu einer solchen Lösung soll nach Heine[14]) ein basisches Bariummolybdat entstehen, während Svanberg und Struve so nur neutrales Salz erhielten.

Bariumparamolybdat $3BaO \cdot 7MoO_3 \cdot xH_2O$ oder $5BaO \cdot 12MoO_3 \cdot yH_2O$ entsteht durch Doppelzersetzung von Alkaliparamolybdaten mit Bariumchlorid; der Wassergehalt des Salzes ist von den Versuchsbedingungen abhängig. Bei Zusatz einer Natriumparamolybdatlösung zu einer (kalten) Bariumchloridlösung entsteht nach Junius[315]) ein Niederschlag, der sich aber im Überschuß des $BaCl_2$ wieder löst; aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich dann eine flockig weiße Fällung ab, die lufttrocken die Zusammensetzung $3BaO \cdot 7MoO_3 \cdot 12H_2O$ oder $5BaO \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$ besitzt*); wird diese Umsetzung in der Siedehitze vorgenommen, so entsteht das wasserärmere Salz $5BaO \cdot 12MoO_3 \cdot 10H_2O$. Svanberg und Struve[22]) erhielten beim Vermischen von Ammoniumparamolybdatlösung mit Bariumchlorid einen flockigen Niederschlag, der sich beim Waschen erheblich löst und nach dem Trocknen (ohne nähere Angabe) der Formel $3BaO \cdot 7MoO_3 \cdot 9H_2O$ entspricht. Aus der klaren Lösung von 1 Mol $BaCl_2$ mit 10 Molen Ammoniumparamolybdat kristallisieren nach Westphal[207]) Krusten von $3BaO \cdot 7MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 12H_2O$. Eine genauere Charakteristik dieser Stoffe fehlt überall.

Bariumtrimolybdat $BaMo_3O_{10} \cdot 3H_2O = BaO \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$ stellten Svanberg und Struve[22]) aus einer Kaliumtrimolybdatlösung**) mit Bariumchlorid dar als weißen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen hornartig wird. Das Salz verliert beim Erhitzen sein Wasser, schmilzt beim

*) Wempe[397]) gibt einen Wassergehalt von 9 bzw. 16 Molen an.
**) Das besser lösliche Natriumsalz dürfte zweckmäßiger sein.

Glühen, und die Schmelze erstarrt gelb und kristallinisch. In Wasser ist das Hydrat etwas löslich.

Doppelsalze der Bariummolybdate sind bisher nicht beschrieben. Bariumtetramolybdat und seine Verwandten s. S. 648.

Normales wasserfreies **Zinkmolybdat** $ZnMoO_4$ erhielt Schultze[73]) in mikroskopischen tetragonalen Nadeln durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Na_2MoO_4, 3 Teilen $ZnCl_2$ und 6 Teilen NaCl und Auskochen mit Wasser. Beim Fällen von Ammonium- oder Natriummolybdatlösung mit $Zn^{\cdot\cdot}$ bildet sich zuerst ein amorpher Niederschlag von Zinkmolybdat, der durch längere Behandlung mit heißem Wasser in feine Nadeln des Hydrats $ZnMoO_4 \cdot H_2O$ übergeht; diese verlieren bei 100° Wasser nicht vollständig, lösen sich nur wenig in Wasser, leicht dagegen in Säuren[148, 257]). Eine entsprechende Ammoniakverbindung $[Zn(NH_3)_2]MoO_4 \cdot H_2O$ hat Sonnenschein[29]) dargestellt durch Behandeln von Zinkoxyd mit ammoniakalischer Ammoniummolybdatlösung und Verdampfen der Flüssigkeit; das Salz bildet seidenglänzende Kristalle.

Zinkparamolybdat ist noch nicht beschrieben; bei der Umsetzung von $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ mit $Zn^{\cdot\cdot}$ erhielt Manassewitsch[257]) augenscheinlich Gemische; als aber $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3$-Lösungen mit $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösungen behandelt wurden, konnte ein Doppelsalz $ZnO \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 15H_2O$ (weiße, unlösliche Verbindung) isoliert werden.

Zinktrimolybdat $ZnMo_3O_{10} \cdot 10H_2O = ZnO \cdot 3MoO_3 \cdot 10H_2O$ stellte Ullik[85]) dar durch Kochen einer Suspension von Zinkcarbonat in Wasser mit überschüssigem MoO_3, Filtration und freiwilliges Verdunsten. Manassewitsch[257]) erhielt es durch Doppelzersetzung von $Na_2Mo_4O_{13}$-Lösung mit $Zn^{\cdot\cdot}$ in der Hitze oder Kälte; es bildet verfilzte oder zu radialfaserigen, seidenglänzenden Warzen vereinigte feine Nadeln, die sich wenig in kaltem, stark in heißem Wasser lösen; bei 120° gehen 4 Mole Wasser fort, der Rest bei 140°.

Über Zinktetramolybdat s. S. 649.

Neutrales **Cadmiummolybdat** $CdMoO_4$ erhält man als schweren weißen Niederschlag, wenn man Lösungen von neutralem oder von Paramolybdat heiß oder kalt mit $Cd^{\cdot\cdot}$ fällt. Es ist wenig in Wasser, leicht in Säuren, Ammoniak und KCN-Lösungen löslich[7, 166, 257, 315]). Es kann zur quantitativen Abscheidung von Molybdänsäure benutzt werden. In kristallisierter Form — gelbe, glänzende Blättchen ohne bestimmbare Gestalt — stellte Schultze[73]) dies Salz dar durch Verschmelzen von 2 Teilen Na_2MoO_4, 7 Teilen $CdCl_2$ und 6 Teilen NaCl.

Cadmiumparamolybdat ist nach Junius[315]) durch Doppelzersetzung nicht zu erhalten. Ein Cadmium-Ammoniumparamolybdat $3CdO \cdot 2(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 9H_2O$ scheint Manassewitsch[257]) in Händen gehabt zu haben. Ein Doppelsalz der Zusammensetzung $[Cd(NH_3)_3](NH_4)_2(MoO_4)_2$ stellte Briggs[302]) durch Kristallisation eines Gemisches von Ammoniummolybdat mit konzentrierter ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung dar; farblose Kristalle, die sich beim Erhitzen unter teilweiser Reduktion zersetzen.

Die Angaben über **Quecksilbermolybdate** sind nur äußerst dürftig.

Mercuromolybdate. Bei Zusatz von Mercuronitrat zu einer Lösung von Kaliumtrimolybdat entsteht nach Struve[10]) ein gelblichweißer Niederschlag, der die Zusammensetzung $Hg_2O \cdot 2MoO_3$ besitzt, wenn man ihn nur so lange auswäscht, bis das Waschwasser frei von nichtflüchtigen Stoffen ist. Wird er länger mit Wasser behandelt oder in der Mutterlauge gekocht, so

entstehen goldgelbe Nadeln von normalem Mercuromolybdat. Die Bildung eines in neutralen Lösungen sehr wenig löslichen Mercuromolybdats (von unbekannter Zusammensetzung) kann zur quantitativen Abscheidung der Molybdänsäure und zu ihrer Trennung von anderen Elementen vielfach benutzt werden; die zu untersuchende Flüssigkeit wird zu diesem Zweck mit schwach salpetersaurer $HgNO_3$-Lösung (im Überschuß) versetzt und dann mit Ammoniak oder Quecksilberoxyd neutralisiert.

Mercurimolybdat von bestimmter Zusammensetzung ist bisher nicht bekannt; Mercurinitrat gibt mit Kaliummolybdatlösung einen weißen oder gelben Niederschlag (Hatchett[2]), Berzelius, Lehrbuch). Von Ammoniumparamolybdatlösung wird gelbes Quecksilberoxyd ohne Entwicklung von Ammoniak und ohne Auflösung von Quecksilber in ein weißes Produkt unbekannter Zusammensetzung verwandelt[37]).

Einfache **Aluminiummolybdate** sind nicht bekannt; bei der Doppelzersetzung von Molybdaten mit Aluminiumsalzen entstehen amorphe Gemische, die nicht näher charakterisiert sind[40, 64]). Dagegen tritt das Aluminiumoxyd mit der Molybdänsäure zu interessanten Komplexverbindungen zusammen, die zuerst von Struve[40]) erhalten wurden, als er den Versuch machte, „Molybdänsäurealaune" darzustellen, also die Schwefelsäure der gewöhnlichen Alaune durch Molybdänsäure zu ersetzen. Aluminiumhydroxyd wird von den Lösungen saurer Molybdate (Paramolybdat, Trimolybdat) leicht aufgenommen, und die so hergestellten Flüssigkeiten liefern kristallisierte Verbindungen des Typus $3R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$, in denen R ein einwertiges Metall oder Ammonium ist. Dieselben Verbindungen entstehen auch, wenn man Aluminiumsalzlösungen durch Molybdate fällt und den Niederschlag mit Lösungen saurer Molybdate kocht, ferner unter bestimmten Bedingungen einfach aus Lösungsgemischen von Paramolybdaten und Aluminiumsalz. Verschiedene Versuche von Hall[354a]) deuten darauf hin, daß der Aluminium-Molybdänsäurekomplex recht beständig ist.

Natriumsalz $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 22H_2O$ bildet gut lösliche Nadeln, die an der Luft leicht verwittern[64]). Kaliumsalz $3K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$ kristallisiert in flachen weißen Tafeln oder Würfeln, ist luftbeständig und kann unverändert umkristallisiert werden; bei 17° löst sich 1 g Salz in 40,7 g Wasser. Nach dem Schmelzen ist die Verbindung in Wasser und Säuren kaum löslich[40, 354a]). Ein anderes Kaliumsalz $2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 15H_2O$ hat Parmentier[123a]) beschrieben. Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 19H_2O$[254a]) oder $20H_2O$[40]) oder $22H_2O$[211a]) bildet weiße, glänzende, quadratische Tafeln, die leicht Wasser verlieren; es ist besser löslich als das Kaliumsalz. Bariumsalz $4BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 14H_2O$ entsteht aus dem Kaliumsalz durch $Ba^{\cdot\cdot}$[354a]).

Diesen Aluminiumoxyd-Molybdaten stellt sich eine große Anzahl z. T. völlig analog, z. T. ähnlich zusammengesetzter Komplexsalze der Molybdänsäure an die Seite, die sich von Cr_2O_3, Fe_2O_3, Ni_2O_3, Co_2O_3, Mn_2O_3 ableiten.

Molybdate der seltenen Erden sind bereits in Bd. III, 1 behandelt. Den Angaben an jener Stelle ist noch hinzuzufügen, daß Barbieri[422b]) Salze einer komplexen Ceri-Molybdänsäure $4H_2O \cdot CeO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$ hergestellt hat, die er $H_8[Ce(Mo_2O_7)_6]$ formuliert (vgl. die entsprechenden Thoriumverbindungen S. 620). Diese Salze erweisen sich als komplex dadurch, daß sie nicht die normalen Reaktionen von $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geben, z. B. werden sie von H_2O_2 nicht reduziert. Das normale Ammoniumsalz $(NH_4)_8[Ce(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$

kristallisiert, wenn man eine siedende Lösung von 30 g Ammoniumparamolybdat in 100 ccm Wasser tropfenweise mit 50 ccm einer 5 proz. Lösung von Ceri-Ammoniumnitrat versetzt; aus der Lösung des normalen Salzes in verdünnter Schwefelsäure erhält man ein saures Ammoniumsalz $(NH_4)_6H_2[Ce(Mo_2O_7)_6] \cdot 10H_2O$ und bei der Umsetzung mit Ag· ein Silbersalz $Ag_8[Ce(Mo_2O_7)_6]$.

Galliummolybdate sind nicht bekannt.

Neutrales **Indiummolybdat** $In_2(MoO_4)_3 \cdot 2H_2O$ erhielt Renz[266]) durch Umsetzung von Indiumsalzlösungen mit Ammonium-(para?)-molybdat als weiße voluminöse Masse, die beim Trocknen hornartig wird; unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

Normales **Thallomolybdat** Tl_2MoO_4 wird dargestellt durch Kochen von Thallohydroxyd- oder -carbonatlösungen mit MoO_3 (Delafontaine[86]), Flemming[91])) oder durch doppelte Umsetzung eines normalen Molybdats mit Tl· (Flemming[91]), Oettinger[79])). Mauro[183]) erhielt Tl_2MoO_4 beim Erhitzen von $MoO_2F_2 \cdot 2TlF$ an der Luft bis zur Rotglut. Es kristallisiert aus den heiß bereiteten Flüssigkeiten in dünnen, perlglänzenden Blättchen oder als Kristallpulver, sehr wenig löslich in kaltem, besser in heißem Wasser, löslich in Alkalihydroxyden und Flußsäure; es schmilzt bei Rotglut zu einer gelben Flüssigkeit.

Thalloparamolybdat $3Tl_2O \cdot 7MoO_3$ oder $5Tl_2O \cdot 12MoO_3$ erhielt Junius[315]) als gelben, mikrokristallinischen Niederschlag, als zu einem Überschuß heißer Thallosulfatlösung eine heiße Natriumparamolybdatlösung zugesetzt wurde. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkalihydroxyden und -carbonaten sowie in Mineralsäuren. Das Salz färbt sich beim Erhitzen stark gelb und schmilzt bei Rotglut zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Nach Junius[315]) sprechen die Analysenergebnisse sehr zugunsten der Formel $5Tl_2O \cdot 12MoO_3$. Sehr auffällig ist, daß hier ein wasserfreies Paramolybdat auftritt.

Von zwei „sauren" Thalliummolybdaten, die Flemming[91]) durch doppelte Umsetzung erhielt, darf man nach Beschreibung und Analyse wohl vermuten, daß das erste ($8Tl_2O \cdot 11MoO_3$) ein Gemisch von normalem und Paramolybdat, das zweite ($3Tl_2O \cdot 8MoO_3$) im wesentlichen Paramolybdat war.

Molybdänsaure Salze der basischen Oxyde des **Titans** sind nicht bekannt geworden; dagegen existieren Verbindungen, die neben Titansäure Molybdänsäure enthalten; es sind komplexe Titansäure-Molybdate, die im Kapitel „Heteropolysäuren" besprochen werden.

Ein normales **Zirkoniummolybdat** $Zr(MoO_4)_2 \cdot 2\,1H_2O$ erhielt Kulka[277]) durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumparamolybdatlösung zu Zirkoniumsulfatlösung bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags. Die schleimige Fällung hat nach sorgfältigem Auswaschen die angegebene Zusammensetzung, ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Salzsäure.

Weitere Verbindungen von ZrO_2 mit Molybdänsäure hat Péchard dargestellt; es sind komplexe Zirkonsäure-Molybdate, die im Kapitel „Heteropolysäuren" besprochen werden.

Thoriummolybdate. Aus Thorsalzen und Molybdatlösungen entsteht nach Berzelius[11]) und Chydenius[71]) ein flockiger weißer Niederschlag von „Thoriummolybdat", der sich in Salzsäure löst. Barbieri[407i]) hat dann gefunden, daß sich bei der Umsetzung von Paramolybdaten mit Thoriumverbindungen die Salze einer komplexen Thorium-Molybdänsäure

$H_8[Th(Mo_2O_7)_6]$ bilden; z. B. erhält man aus konzentrierter Ammoniumparamolybdatlösung und Thoriumsulfat einen amorphen Niederschlag, der beim Kochen wenig lösliche Nadeln von $(NH_4)_8[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$ liefert. Löst man dies in Säuren und versetzt mit Ammoniumsalzen, so entsteht $(NH_4)_6H_2[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 11H_2O$ in mikroskopischen Prismen, die gleichfalls sehr wenig löslich sind. In ganz ähnlicher Weise bilden sich die Salze $Na_8[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 15H_2O$ und $Na_6H_2[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 17H_2O$. Aus der schwach salpetersauren Lösung aller dieser Verbindungen wird durch $Ag^{\cdot}$ das Silbersalz $Ag_8[Th(Mo_2O_7)_6]$ als weißer pulveriger Niederschlag gefällt; auch viele andere Kationen — außer $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ — geben Fällungen. Dagegen liefern die Salze der Thorium-Molybdänsäure mit Oxalsäure nicht die $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Reaktion.

Zinnmolybdate sind mit Sicherheit nicht bekannt; bei Behandlung von Alkalimolybdaten mit Stannosalzen tritt Reduktion der Molybdänsäure zu blauem Oxyd ein, dem nach Berzelius ein Stannimolybdat beigemischt ist. Dieses selbst soll ein in Wasser unlösliches, graues Pulver sein, das sich in Kaliumhydroxyd braun, in Salzsäure blau oder grün löst; hieraus ergibt sich schon, daß das Präparat kein reines Stannimolybdat gewesen sein kann.

Aus Ammoniumparamolybdat und Ammonium-Stannichlorid erhielt Rosenheim[450]) das Ammoniumsalz einer komplexen Stanni-Molybdänsäure $(NH_4)_8[Sn(Mo_2O_7)_6] \cdot 20H_2O$ als mikrokristallines, weißes Pulver.

Normales **Bleimolybdat** $PbMoO_4$ findet sich natürlich als Wulfenit (Gelbbleierz, Molybdänbleispat) (s. S. 491); gelegentlich wurde es in einem Bleiofen beobachtet[30]).

Man erhält $PbMoO_4$ in amorpher Form als weißen Niederschlag durch Fällung von $Pb^{\cdot\cdot}$-Lösungen mit normalen oder Paramolybdatlösungen (Berzelius; Svanberg und Struve[22]); Smith und Bradbury[166]); Junius[315])). Der frisch gefällte Niederschlag löst sich in Salpetersäure und in Natriumhydroxyd; nach dem Glühen wird er von diesen Reagentien nur wenig angegriffen; seiner geringen Löslichkeit wegen kann er zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure verwendet werden[166]).

Kristallisiertes Bleimolybdat wurde von Manross[38]) erhalten durch Verschmelzen von vier Teilen normalem Natriummolybdat mit 24 Teilen Bleichlorid. Ohne Zweifel kann es auch aus wässerigen Lösungen unter geeigneten Versuchsbedingungen hergestellt werden; derartige Versuche sind von Dittler[407, 415]) ausgeführt worden, um die natürlichen Bildungsbedingungen des Wulfenits aufzufinden.

$PbMoO_4$ kristallisiert in hellgelben, fast durchsichtigen Oktaedern des tetragonalen Systems mit dem Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}5771$ (Zepharowich[84]), Smith[46]), Damour und Descloizeaux[18]), Dauber[63]), Koch[122])). Das spezifische Gewicht künstlicher Kristalle ist 6,811 (Manross); bei natürlichen Kristallen schwankt die Dichte zwischen 6,48 und 6,95; ihre Härte ist 2,75 bis 3. Die natürlichen Kristalle sind im reinsten Zustande farblos, doch meist gelb bis rot, fett- bis diamantglänzend. Der Schmelzpunkt von $PbMoO_4$ ist 1070° (Dittler[407])).

Bleimolybdat (tetragonal) bildet mit dem monoklinen Bleichromat zwei Reihen von Mischkristallen: monokline mit 0 bis 27 Proz. $PbMoO_4$ und tetragonale mit 58 bis 100 Proz. $PbMoO_4$; zwischen beiden ist eine Lücke; $PbMoO_4$ und $PbCrO_4$ sind also isodimorph (Schultze[73])).

Über die Einwirkung von siedendem Wasser und verschiedenen anderen Reagentien auf $PbMoO_4$ hat Dittler[407, 415]) Versuche ausgeführt; bei dieser

Gelegenheit beschreibt er auch ein saures Bleimolybdat $2PbO \cdot 5MoO_3$, das in Prismen kristallisiert, sich in verdünnter Salzsäure löst, sonst jedoch chemisch nicht näher charakterisiert ist.

Wismutmolybdate. Durch Zusatz von Wismutnitrat zu einer Kaliummolybdatlösung entsteht nach Richter*) ein zitronengelber Niederschlag, der sich in 500 Teilen Wasser sowie in Säuren löst; seine Zusammensetzung ist nicht angegeben.

Ein Wismut-Ammoniummolybdat $Bi(NH_4)(MoO_4)_2$ wird erhalten, wenn man eine schwach salpetersaure Wismutlösung mit überschüssigem Ammoniumparamolybdat versetzt, dann unter Anwendung von Methylorange oder Kongorot mit Ammoniak neutralisiert, wieder mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure ansäuert und erwärmt. Der rein weiße Niederschlag muß mit Ammoniumnitratlösung ausgewaschen werden, weil er sich mit Wasser zersetzt. Unter den angegebenen Bedingungen enthält er alles Wismut der Lösung quantitativ und kann zu dessen Bestimmung benutzt werden, entweder indem man darin die Molybdänsäure mit Zink reduziert und mit $KMnO_4$ titriert oder indem man ihn durch schwaches Glühen in $Bi_2O_3 \cdot 4MoO_3$ überführt[290, 291, 317]).

Chromomolybdate sind nicht näher bekannt. In Lösungen von Chromisalz erzeugt Ammoniummolybdat einen in dessen Überschuß löslichen apfelgrünen Niederschlag (Berzelius[10])), dessen Zusammensetzung aber nicht ermittelt ist. Überdies aber bildet Chromioxyd — ganz ähnlich wie Aluminiumoxyd — mit Molybdänsäure Komplexverbindungen vom Typus $3R^1_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$. Man stellt sie dar aus $Cr(OH)_3$ und sauren Molybdaten, oder indem man ein Lösungsgemisch von Paramolybdat und Chromisalz kocht und dann zur Kristallisation bringt (Struve[40]), Marckwald[211a]), Hall[354a])). Die Alkali-Chromimolybdate bilden rosenrote Kristalle, deren Lösungen mit $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ Niederschläge geben, in denen das Verhältnis $Cr_2O_3 : MoO_3$ ebenfalls wieder 1 : 12 ist. Dies, sowie die einheitliche Diffusion der Verbindungen führte Hall[354a]) zu dem Schluß, daß der Chromi-Molybdänkomplex von erheblicher Beständigkeit sei.

Kaliumsalze. $3K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$, rosenrote Tafeln; bei 17° löst sich 1 g in 38,5 g Wasser[40, 354a]). Beim Umkristallisieren aus kaliumhydroxydhaltiger Lösung sollen sich[354a]) kalireichere Verbindungen, $3{,}5K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 16H_2O$ und $4K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 15H_2O$ bilden.

Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$[40, 354a]) oder $26H_2O$[211a]) bildet rosenrote, quadratische Tafeln.

Bariumsalze $4BaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 15H_2O$ und $5BaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 16H_2O$ sollen durch Umsetzung der Lösung des Kaliumsalzes mit $Ba^{\cdot\cdot}$ entstehen[354a]).

Durch Zersetzung des Mercurosalzes mit HCl erhielt Hall[354a]) eine Lösung der freien Säure $3H_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$.

Molybdänmolybdat (Molybdänblau). (Vgl. S. 696ff.)

Wird der Wasserstoff einer Molybdänsäure durch fünfwertiges Molybdän ersetzt, so entstehen Molybdänmolybdate, die ihrer Zusammensetzung nach als Molybdänoxyd MoO_x $(2{,}5 < x < 3)$ erscheinen.

Man hat eine Anzahl von Oxyden, die durch trockene Reduktion von

*) Über die neueren Gegenstände der Chemie **1**, 49; **2**, 97; **10**, 86.

Molybdäntrioxyd (mit Ammoniak, Elektrolyse) entstanden waren, als derartige Molybdänmolybdate betrachten wollen, doch hat sich später gezeigt, daß diese Produkte überhaupt nicht als chemische Individuen bestehen; sie können deswegen hier unberücksichtigt bleiben (vgl. Mo_2O_5 S. 546).

Als wirkliche Molybdänmolybdate dagegen sind zu betrachten die vielfach beschriebenen und mit verschiedenartigen Formeln belegten Verbindungen, die unter dem Namen Molybdänblau bekannt sind. Die in der Literatur über Molybdänblau vorhandenen Angaben sind bis in die neueste Zeit hinein verwirrend widerspruchsvoll und wenig eingehend. Erst eine Untersuchung von Guichard[260]) hat ein bestimmtes Bild vom Molybdänblau ergeben, dem sich nun auch manche ältere Beobachtung einfügen läßt. Die Gründe, welche die Aufklärung auf diesem Gebiet erschwert haben, werden später zur Sprache kommen.

Geschichtliches. Bucholz[3]) beobachtete zuerst die Bildung einer blauen Lösung beim Verreiben von Molybdäntrioxyd mit Molybdänmetall unter Wasser, sowie beim Kochen von Molybdän mit Molybdändioxydsuspension; er hielt den blauen Stoff für ein neues Oxyd, das er molybdänige Säure nannte. Berzelius (s. Lehrbuch) lehrte dann eine bessere Bereitung des blauen Stoffes durch Doppelzersetzung von Ammoniumparamolybdat mit Molybdänoxychlorid (das er für Molybdäntetrachlorid hielt), isolierte ihn in fester Form, untersuchte die Lösung und schloß aus dem Verhalten gegen Alkalien, daß dies Produkt ein Molybdänmolybdat sei; aus dem Verhältnis des bei Zersetzung mit Alkalien entstehenden Oxyds zu der in Lösung verbleibenden Molybdänsäure ermittelte er eine Formel für die Verbindung.

Rammelsberg[92]) bereitete das Molybdänblau aus saurer Lösung von Molybdänoxychlorid (das er gleichfalls als Molybdäntetrachlorid betrachtete) und einer salzsauren Lösung von Molybdäntrioxyd; seine Analysen führten zu der Formel $Mo_2O_5 \cdot 3H_2O$; die getrocknete Substanz sollte die Zusammensetzung Mo_2O_5 haben. Neue Verfahren zur Darstellung dieses Stoffes mit Hilfe organischer Reduktionsmittel fand Maschke[105]) auf.

Muthmann[138]) verzichtete auf die Analyse des nicht rein zu erhaltenden festen Stoffes, fand eine neue zweckmäßige Methode zur Analyse der Lösung (Titration mit $KMnO_4$) und leitete daraus für das gelöste Molybdänblau die Formel Mo_3O_8 ab. Dieser Formulierung schloß sich auch Marchetti[247]) an, der das Blau durch Elektrolyse salzsaurer Molybdäntrioxydlösungen erhielt und in Kristallen isoliert haben will.

Die bereits erwähnte Untersuchung Guichards[260]) brachte dann eine ziemlich weitgehende Aufklärung sowohl über die Zusammensetzung wie das Verhalten von Molybdänblau; Guichard betrachtete allerdings damals diesen Stoff noch, wie alle seine Vorgänger, als ein Molybdat des vierwertigen Molybdäns ($MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O = Mo_5O_{14} \cdot 6H_2O$) infolge der damals noch allgemein geltenden Annahme, daß das rostbraune Hydroxyd des Molybdäns und seine Salze Abkömmlinge von Mo^{IV} wären. Nachdem Klason[262]) dann mit Sicherheit das rostbraune Hydroxyd als $Mo(OH)_5$ erkannt hatte, sprach er alsbald auch das Molybdänblau als Molybdat vom fünfwertigen Molybdän an, und Guichard[351]) folgte später dieser Auffassung. Im übrigen führte Klasons Untersuchung des Molybdänblaus[265]) kaum über Guichards Erkenntnisse hinaus, und auch eine weitere Arbeit von Bailhache[270]) brachte keinen wesentlichen Fortschritt. Da das Molybdänblau sich gelegentlich bei

zahlreichen Reaktionen bildet, so liegen viele Einzelbeobachtungen darüber vor, die aber zur Erkenntnis dieses Stoffes nur wenig beigetragen haben.

Die erwähnten Tatsachen, insbesondere die bei fast allen Autoren verschiedenen Analysenergebnisse legen die Frage nahe, ob das sogenannte Molybdänblau eine einheitliche Verbindung ist, oder ob mehrere Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften, aber von verschiedener Zusammensetzung, anzunehmen sind. Die Beantwortung dieser Frage, soweit sie überhaupt möglich ist, erfordert natürlich die Kenntnis aller über das Molybdänblau ermittelten Tatsachen; sie kann deswegen erst am Schlusse dieses Abschnitts begründet werden. Es liegt aber im Interesse der Klarheit, schon hier das Ergebnis dieser Überlegungen mitzuteilen, das als Grundlage der folgenden Darstellung gewählt wurde und folgendermaßen lautet:

Die früher allgemeine Annahme, daß Molybdänblau eine einheitliche Verbindung sei, über deren Zusammensetzung allerdings ziemlich abweichende Meinungen bestanden, ist neuerdings in Zweifel gezogen worden. Diese Zweifel scheinen weniger wegen der zu ihrem Beweise mitgeteilten Tatsachen als aus allgemeinen Gründen berechtigt zu sein. Es ist demnach möglich, daß „Molybdänblau", je nach der Herstellung, verschiedene Zusammensetzung hat. Die Bruttoformeln dieser Verbindungen liegen aber jedenfalls in ziemlich engen Grenzen, und ihre Eigenschaften sind noch nicht hinreichend sichergestellt, um Unterscheidungen zwischen den möglichen Formeln zuzulassen. Deswegen erscheint es gerechtfertigt, das Molybdänblau vorläufig als einheitliche Verbindung zu behandeln, bis weitere Untersuchungen hinreichend sichere Grundlagen zur Unterscheidung liefern.

Bildung und Darstellung von Molybdänblau. Die Bedingungen für die Entstehung von Molybdänblau sind immer dann gegeben, wenn in neutralen oder mäßig sauren Lösungen Mo^{V} und MoO_4'' zusammentreffen. In alkalischen Lösungen wird Molybdänblau unter Bildung von Molybdat und Molybdänpentahydroxyd zersetzt; in sehr stark sauren Lösungen entstehen Salze von Mo^{V} neben freier Molybdänsäure (s. weiter unten). Ganz allgemein läßt sich sagen, Molybdänblau ist das erste Produkt bei der Reduktion von Molybdäntrioxyd oder Molybdaten in Lösung und das letzte Produkt bei der Oxydation aller niedrigerwertigen Molybdänverbindungen. Die Reaktionen, die zur Bildung von Molybdänblau führen, lassen sich demnach in die folgenden drei Gruppen teilen:

1. Gemäßigte Reduktion saurer Molybdäntrioxyd- oder Molybdatlösungen;
2. Oxydation von Molybdän oder Molybdänverbindungen, die Mo^{V} oder eine niedrigere Wertigkeitsstufe enthalten;
3. Doppelzersetzung von Molybdänsäure oder sauren Molybdatlösungen mit Salzen von fünfwertigem Molybdän.

Diese drei verschiedenen Arten der Bildung von Molybdänblau sind in sehr mannigfaltiger Weise verwirklicht worden.

Die Reduktionsverfahren lassen sich sowohl auf suspendiertes Molybdäntrioxyd (oder seine Hydrate) wie auf saure Molybdatlösungen anwenden. In Wasser suspendiertes MoO_3 wird zu Molybdänblau reduziert durch Molybdän (Bucholz[3]), Zink, Aluminium, Eisen, Blei, Kupfer, nicht aber durch Quecksilber; die Reduktion erfolgt auch durch Jodwasserstoffsäure. Saure Molybdäntrioxyd- oder Molybdatlösungen liefern Molybdänblau bei Einwirkung von Molybdän (Muthmann[138]), Zink (naszierenden Wasserstoff), Stannochlorid (Rogers und Mitchell[250]), Schwefeldioxyd, Schwefel-

wasserstoff (Biltz[305])), Jodwasserstoff, Hydrazin*), Rohr- und Traubenzucker (Maschke[105])), ferner durch kathodische Reduktion (Marchetti[247])), kurz durch ziemlich alle Reduktionsmittel. Hierbei ist natürlich zu berücksichtigen, daß die stärkeren von diesen Reduktionsmitteln (z. B. Zn, $SnCl_2$, HJ) bei längerer Wirkung das zuerst gebildete Molybdänblau wieder zerstören, indem auch das noch darin enthaltene Molybdäntrioxyd der Reduktion anheimfällt.

Die Reduktion saurer Molybdatlösungen durch organische Stoffe, z. B. Milchsäure, erfährt durch Einwirkung von Licht eine erhebliche Beschleunigung. (Die Angabe, daß auch von organischen Stoffen freie Molybdatlösungen allein durch Licht reduziert werden, muß vorläufig bezweifelt werden.) Die Wirkung des Lichtes ist so erheblich, daß man diese — titrimetrisch mit Kaliumpermanganat leicht zu verfolgende — Reaktion mehrfach zur Messung von Lichtintensitäten in Vorschlag gebracht hat. Die Bildung von Molybdänblau findet auch bei Belichtung eines mit Ammoniumparamolybdat getränkten Papieres statt; sie kann auf diese Weise photographischen Zwecken dienstbar gemacht werden; jedoch verschwindet die Blaufärbung im Dunkeln infolge Oxydation durch Luftsauerstoff (Liesegang[184]), Phipson[104])).

Die Oxydationsverfahren zur Bildung von Molybdänblau gehen vorzugsweise von Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns aus. So liefern $Mo(OH)_5$ in wässeriger Suspension oder Lösungen von $MoCl_5$ (die hydrolysiert sind), Ammonium-Molybdänylchlorid, Molybdänylsulfat durch Oxydation an der Luft die blaue Verbindung (Klason[265]), Bailhache[270])). Man erhält sie ferner durch gemäßigte Oxydation von $Mo(OH)_5$ oder Molybdänmetall mit verdünnter Salpetersäure, sowie durch Behandlung von Molybdän mit MoO_3 unter Wasser. Ob auch das wasserfreie MoO_2 in wässeriger Suspension durch Sauerstoff oxydiert wird, ist — wegen der früher üblichen Bezeichnung des $Mo(OH)_5$ als $Mo(OH)_4$ — nicht sicher zu sagen. Daß auch die Oxydation von Salzen des drei- und vierwertigen Molybdäns über fünfwertiges Molybdän zu Molybdänblau führen kann, braucht kaum erwähnt zu werden; ebenso ist es selbstverständlich, daß bei Anwendung starker Oxydationsmittel das Molybdänblau schließlich völlig in Molybdäntrioxyd verwandelt wird.

Die Umsetzungsmethoden zur Darstellung von Molybdänblau sind jedenfalls die übersichtlichsten und saubersten. So entsteht diese Verbindung bei Zusatz der Lösungen irgendeines $(Mo^{V}O)^{\cdots}$-Salzes oder von $MoCl_5$**) mit sauren Lösungen von Molybdäntrioxyd oder irgendeinem Molybdat (Berzelius, Rammelsberg[82]), Bailhache[270]), Guichard[260])). Bei all diesen Bildungsweisen hängt es von den Versuchsbedingungen ab, ob eine Lösung von Molybdänblau entsteht oder ob dieses unmittelbar als Niederschlag abgeschieden wird. Welcher Art diese Bedingungen sind, wird sich im folgenden ergeben.

Von den zahlreichen Entstehungsweisen des Molybdänblaus sind nur wenige zur Darstellung des reinen festen Stoffes geeignet. Dies hat folgende Gründe: Molybdänblau ist, wie bereits aus Berzelius Schilderung ersichtlich ist und von Guichard[260]) und Biltz[305, 306]) endgültig bewiesen wurde, ein Kolloid; als solches hat es starke Neigung zur Adsorption seiner Lö-

*) Hydroxylamin bewirkt komplizierte Reaktionen.
**) Seine Lösungen enthalten auch $(MoO)^{\cdots}$.

sungsgenossen, von denen es durch Auswaschen oft nur unvollständig zu befreien ist, wenn nicht gerade die geeigneten Bedingungen gewählt sind. Ferner ist sowohl bei den Oxydations- wie bei den Reduktionsverfahren der Endpunkt der beabsichtigten Reaktion meist nicht festzustellen; es liegt daher die Gefahr nahe, daß beide Wirkungen zu weit oder nicht weit genug gehen, wodurch Verunreinigungen des Produktes wahrscheinlich werden. Endlich wird Molybdänblau an der Luft durch Oxydation leicht verändert.

Unter Berücksichtigung dieser von Guichard zuerst betonten Tatsachen kann die Darstellung des reinen Molybdänblaus auf zwei Wegen erfolgen: 1. Durch vorsichtiges Einengen seiner reinen wässerigen Lösungen (unter Ausschluß von Oxydation); 2. durch Ausfällung unter Bedingungen, die völliges Auswaschen ermöglichen.

Einengungsverfahren. Eine von Fremdstoffen freie Molybdänblaulösung kann man (nach Guichard) gewinnen durch mehrtägige Behandlung einer MoO_3-Suspension in Wasser mit Molybdänmetall. Viel zweckmäßiger dürfte es wohl sein, eine Lösung des gelben $MoO_3(H_2O)_2$ mit Molybdän oder elektrolytisch zu reduzieren. Andererseits kann man auch nach Guichard zuerst eine salzsaure Lösung von Ammoniumparamolybdat mit einer gleichfalls salzsauren Lösung von $MoOCl_3$ fällen, den Niederschlag mit Natriumchloridlösung waschen, wieder in reinem Wasser lösen und diese Flüssigkeit durch Dialyse von fremden Salzen befreien. Biltz[305]) reduzierte zu demselben Zweck eine schwefelsaure Ammoniumparamolybdatlösung siedend mit Schwefelwasserstoff und dialysierte diese.

Läßt man die auf dem einen oder anderen Wege erhaltene reine Molybdänblaulösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur — wo die Lufteinwirkung gering ist — verdunsten, oder verdampft man sie bei höherer Temperatur in indifferenter Atmosphäre, so bleibt schließlich ein Trockenrückstand von Molybdänblau.

Ausfällungsverfahren. Die Beobachtungen, die Guichard zu einer erheblichen Verbesserung der zuerst von Berzelius gefundenen und von Rammelsberg vervollkommneten Methode führten, sind folgende:

Molybdänblau ist in einer Salzsäure von 3,5 bis 4 Proz. sehr wenig löslich; und im Gegensatz zu dem bei etwa 50° gefällten Niederschlag ist der bei 15° gefällte nur langsam in Wasser löslich und läßt sich infolgedessen rein auswaschen. Demnach wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Eine konzentrierte Lösung von Ammoniumparamolybdat wird so lange vorsichtig mit Salzsäure versetzt, bis der zuerst entstehende Niederschlag wieder verschwunden ist. Dann wird ein Teil der Lösung in der Hitze mit Molybdänpulver reduziert, bis er rotbraun ist, und nach dem Abkühlen werden die Lösungen kalt vermischt, so daß ein Überschuß der reduzierten Molybdänverbindung bleibt und die Flüssigkeit rotbraun erscheint. Der Niederschlag bildet sich entweder sogleich oder bei schwachem Verdünnen. Man filtriert ihn ab, wäscht ihn zuerst mit schwach salzsaurem, dann mit ausgekochtem Wasser*) (möglichst unter Kohlendioxyd) und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbad im Wasserstoffstrom.

Dies Verfahren von Guichard läßt sich offensichtlich vielfach abändern, auch kann es wohl noch verbessert werden, insbesondere durch die inzwischen

*) Waschen mit Alkohol führt nicht zum Ziel.

erworbenen Kenntnisse von den Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, der löslichen Molybdänsäure usw.

Eigenschaften des Molybdänblau (Guichard[260]). Das nach den beschriebenen Verfahren dargestellte Molybdänblau ist stets wasserhaltig; seine Zusammensetzung wird später besprochen werden.

Beim Verdunsten seiner Lösungen erhält man zuerst einen Sirup, der dann zu einer aus glänzenden, glasigen Stückchen bestehenden, fast schwarzen Masse eintrocknet. [Marchetti[247]) will bei kathodischer Reduktion einer salzsauren MoO_3-Lösung auf der Kathode ein Kristallpulver und beim Eindampfen der Lösung größere Kristalle von Molybdänblau erhalten haben, die nach Messungen von Bartalani triklin sind. Es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß dieser Stoff in Kristallform darstellbar sein soll.

Das durch Fällung erhaltene Molybdänblau ist nach dem Trocknen in der Kälte ein tiefblaues, nicht hygroskopisches Pulver von der Dichte $d_{18^0} = 3{,}6$. Seine magnetische Suszeptibilität ist nach Wedekind und Horst[423]) $\varkappa \cdot 10^6 = 0{,}296$. Es löst sich, wenn es warm gefällt wurde, schnell, wenn es kalt gefällt wurde, langsam, aber stets sehr reichlich in kaltem Wasser; bei 50^0 ist es stets sehr schnell löslich. Die entstehende tief dunkelblaue Flüssigkeit ist eine kolloidale Lösung, da das Molybdänblau aus ihr durch Zusatz von Elektrolyten — NH_4Cl, NaCl, $CaCl_2$, KJ, KNO_3, 3,5 proz. Salzsäure — wieder ausgefällt wird*). (Siehe auch weiter unten.) Auch in 95proz. Alkohol löst sich Molybdänblau, nicht aber in Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl.

Bei etwas über 100^0 verliert Molybdänblau einen Teil seines Wassers; dann findet bei weiterem Erhitzen kein Wasserverlust bis 350^0 statt; oberhalb dieser Temperatur entweicht der Rest des Wassers, gleichzeitig aber zerfällt die Verbindung sowohl im luftleeren Raum wie in indifferenten Gasen völlig unter Bildung von MoO_2 und MoO_3. Entwicklung von Wasserstoff tritt hierbei nicht ein. Ein dem Molybdänblau entsprechendes wasserfreies Oxyd existiert demnach nicht; alle vollständig entwässerten Produkte sind Gemische.

An der Luft und in Sauerstoff tritt bereits in der Kälte eine langsame Oxydation von trockenem oder feuchtem Molybdänblau ein; auch die Lösung nimmt allmählich Sauerstoff auf, doch scheint auf diese Weise eine vollständige Oxydation nicht erreichbar. Bei erhöhter Temperatur wird Molybdänblau durch Sauerstoff natürlich in MoO_3 übergeführt. Wasserstoff reduziert in der Hitze zuerst zu MoO_2, dann zu Metall; Chlor gibt ein weißes Sublimat von MoO_2Cl_2, während MoO_3 zurückbleibt; Chlorwasserstoffgas dagegen verflüchtigt aus dem Molybdänblau $MoO_3 \cdot 2HCl$ und hinterläßt MoO_2. Ammoniak wirkt in der Hitze zuerst nur als inertes Gas, bei erhöhter Temperatur reduziert es wie Wasserstoff. CO_2 übt keine besonderen Wirkungen aus.

Von allen Alkalien wird Molybdänblau unter Bildung von Molybdat und Abscheidung von $Mo(OH)_5$ zersetzt; ebenso wird es von allen Oxydationsmitteln zerstört.

Die Einwirkung von Säuren hängt von ihrer Stärke und Konzentration ab. Essigsäure beeinflußt Molybdänblau nicht, selbst wenn sie heiß und kon-

*) Na_2SO_4 und $MgSO_4$ fällen nicht, basisch reagierende Salze zersetzen das Molybdänblau, und einige Salze scheinen auch eine doppelte Umsetzung unter Bildung von Molybdat hervorzurufen.

zentriert ist. Chlorwasserstoffsäure wirkt je nach ihrer Konzentration ganz verschieden. Eine Lösung von Molybdänblau wird bei Zusatz von soviel Salzsäure, daß die Flüssigkeit 4 Proz. HCl enthält, zum größten Teil ausgeflockt; bei einer Lösung mit etwa 20 Proz. HCl ist die Fällung vollständig. Eine noch stärkere Salzsäure löst das Molybdänblau dagegen zuerst mit gelber, bei weiter erhöhter Konzentration mit grüner Farbe. Dies Verhalten erklärt sich folgendermaßen: Chlorwasserstoffsäure bis etwa 20 Proz. HCl wirkt auf kolloidale Molybdänblaulösung allein als Elektrolyt ausflockend; die stärkere Säure veranlaßt aber eine chemische Zersetzung des blauen Oxyds im Sinne der Gleichung

$$(Mo_2O_5 \cdot x MoO_3) + xH_2O + 6HCl \rightleftarrows 2MoOCl_3 + 3H_2O + xH_2MoO_4.$$

Entsprechend dem Verhalten der Salze des fünfwertigen Molybdäns wird die zuerst gelbbraune Farbe bei sehr starker Säurekonzentration in Grün verwandelt. Daß die Reaktion umkehrbar ist, ergibt sich aus dem Verhalten beim Verdünnen der grünen Lösung mit Wasser: die Flüssigkeit färbt sich zuerst rot (Farbe der hydrolysierten Mo^V-Salze), dann gelb und schließlich unter Rückbildung der Ausgangsstoffe allmählich blau. Schwefelsäure verhält sich ganz ähnlich wie Salzsäure. In einer 34proz. Schwefelsäure ist Molybdänblau unlöslich; bei einem Gehalt von 56 Proz. erhält man eine gelbe und mit 85proz. Schwefelsäure eine grüne Flüssigkeit. Auch verdünnte Salpetersäure flockt Molybdänblaulösungen zuerst aus, wirkt bei höheren Konzentrationen aber oxydierend.

Über die Eigenschaften der kolloidalen Molybdänblaulösungen liegen einige Beobachtungen von Biltz[305, 306, 336]) vor. Eine 0,05proz. Lösung von Molybdänblau zeigt unter dem Ultramikroskop einen deutlichen Lichtkegel und wenige Submikronen. Im elektrischen Felde wandern die Teilchen an die Anode. Das Molybdänblau ist also ein negatives Kolloid und als solches wird es von den Lösungen positiver Kolloide wie $Al(OH)_3$, $Th(OH)_4$, $Zr(OH)_4$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ce(OH)_4$ ausgeflockt; die tiefblauen Niederschläge sind bei den ersten drei Hydroxyden beständig, entfärben sich aber bei den letzten drei Hydroxyden mehr oder weniger schnell infolge Oxydation. Über die Oberflächenspannung kolloidaler Molybdänblaulösungen vgl. Jaeger[459]).

Molybdänblau ist bereits von Berzelius als Farbstoff empfohlen worden und scheint auch gelegentlich Anwendung gefunden zu haben. Nach Biltz[306]) färbt es Seide sehr stark an, weniger Wolle und Baumwolle; Salzzusatz befördert die Färbung, Belichtung vertieft sie. (Vgl. 698ff.)

Zusammensetzung und Konstitution. Daß Molybdänblau als ein Molybdänmolybdat zu betrachten sei, ist seit Berzelius nicht mehr bezweifelt worden, wenngleich die Ansichten über die genaue Zusammensetzung nicht unerheblich abweichen. Die Ursachen für die vorhandenen Widersprüche scheinen die folgenden zu sein:

die Kolloidnatur des Molybdänblaus und die damit verbundene Neigung zur Adsorption, welche die Reinigung erschwert;

die Oxydierbarkeit durch Sauerstoff, besonders bei geringer H^+-Ionenkonzentration;

der bei Entwässerung eintretende Zerfall, welcher es verbietet, aus der Zusammensetzung des getrockneten Produkts auf die Natur des ursprünglichen zu schließen;

unzureichende — ohne Berücksichtigung der genannten Punkte ausgewählte — Analyseverfahren;

unkritische Deutung der Analysen unter Vernachlässigung älterer Ergebnisse und ohne Rücksicht auf erreichbare Genauigkeit.

Erst Guichard hat diese Fehlerquellen erkannt und berücksichtigt; man darf deswegen wohl seine Analysen als die zuverlässigsten betrachten; sie führten für das Molybdänblau zu der Formel

$$Mo_2O_5 \cdot 3MoO_3 \cdot 6H_2O = (Mo^{V}O)_2(MoO_4)_3 \cdot 6H_2O = Mo_5O_{14} \cdot 6H_2O;$$

es wäre hiernach das normale Molybdat des Molybdänyls $(Mo^{V}O)^{III}$.

Guichard sowie alle älteren Autoren gingen übereinstimmend von der — allerdings gar nicht besonders erwähnten — Voraussetzung aus, daß Molybdänblau ein einheitlicher Stoff sei, und diese Auffassung ist bisher auch hier zum Ausdruck gebracht worden. Die Abweichungen der Analysenergebnisse könnten nun aber auch dadurch bedingt sein, daß Molybdänblau nicht als chemisches Individuum zu betrachten wäre, sondern vielmehr als ein Sammelbegriff für verschiedene ähnliche Stoffe und deren Gemische. In diesem Sinne haben sich neuerdings Bailhache[270]) und Klason[265]) ausgesprochen. Jener erhielt bei der Doppelzersetzung von $Mo_2O_5 \cdot 2SO_3$ mit $BaMoO_4$ einerseits, mit $Ba_3Mo_7O_{24}$ andererseits Produkte, deren Analysen zu den Formeln $Mo_2O_3(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O = Mo_4O_{11} \cdot 6H_2O = MoO_{2,75} \cdot aq$ und $(Mo_2O_3)_3(Mo_7O_{24})_2 \cdot 18H_2O = Mo_{20}O_{57} \cdot 18H_2O = MoO_{2,85} \cdot aq$ führten, die aber in ihren Eigenschaften sowohl gegeneinander wie gegen Guichards Präparat ($MoO_{2,8} \cdot aq$) keinen Unterschied erkennen ließen. Trotzdem betrachtete er auf Grund der Analysen die Produkte als verschieden und sah das erste als Salz der normalen, das zweite als Salz der Para-Molybdänsäure an. Klason erhielt nach kürzerer Oxydation einer Ammonium-Molybdänylchloridlösung an der Luft ein „wasserlösliches" Molybdänblau $Mo_{20}O_{59} \cdot 21H_2O = MoO_{2,95} \cdot aq$, nach sehr langwährender Oxydation derselben Lösung (während eines ganzen Sommers) aber ein „wasserunlösliches" Blau der Formel $Mo_{26}O_{77} \cdot 24H_2O = MoO_{2,96} \cdot aq$. Auch er glaubte, aus seinen Analysen schließen zu können, daß verschiedene Arten Molybdänblau existieren, die er als Analoga der verschiedenen Phosphormolybdänsäuren, nämlich als $Mo_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot 21H_2O$ und $Mo_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 24H_2O$ deutete*).

Es ist augenscheinlich, daß sowohl Klason wie Bailhache in ihren Folgerungen zuweit gehen; ihre — sehr spärlichen — Analysen sind so wenig verschieden (wie die Formeln zeigen) daß wohl kaum die unvermeidlichen Fehler überschritten werden. Bailhache findet keinen Unterschied in den Eigenschaften seiner Produkte, und Klason führt nur an, daß das eine Präparat löslich, das andere unlöslich sei; dies ist aber bei der sehr verschiedenen Versuchsdauer ohne Schwierigkeit auf eine Alterungserscheinung des Kolloids zurückzuführen. Somit können die angeführten Tatsachen durchaus nicht die Ansicht stützen, daß verschiedene Arten von Molybdänblau existieren, wohl aber deutet nach dieser Richtung der allgemeine Charakter der Molybdänsäure. Ihre sonst so stark ausgesprochene Neigung zur Bildung kompliziert zusammengesetzter Salze müßte auch hier zum Ausdruck kommen und sich in der Bildung verschiedener Arten von Molybdänblau äußern.

Stellt man sich zur Orientierung einmal die Formeln für die Salze des

*) Trotzdem Mo_2O_5 keinerlei saure Eigenschaften hat! Vgl. aber n. Seite.

fünfwertigen Molybdäns mit den häufigsten Isopolymolybdänsäuren zusammen, so erhält man das folgende Bild:

	Molybdänylsalze $(MoO)^{III}$	Molybdänsalze Mo^{V}
Norm. Molybdat	$(MoO)_2(MoO_4)_3 =$	$Mo_2(MoO_4)_5 =$
	$Mo_5O_{14} = MoO_{2,80}$	$Mo_7O_{20} = MoO_{2,85}$
Trimolybdat	$(MoO)_2(Mo_3O_{10})_3 =$	$Mo_2(Mo_3O_{10})_5 =$
	$Mo_{11}O_{32} = MoO_{2,91}$	$Mo_{17}O_{50} = MoO_{2,94}$
Paramolybdat	$(MoO)_2(Mo_7O_{24}) =$	$Mo_2(Mo_7O_{24})_5 =$
	$Mo_9O_{26} = MoO_{2,89}$	$Mo_{41}O_{120} = MoO_{2,93}$

Man erkennt, daß die analytischen Unterschiede zwischen den verschiedenen möglichen Salztypen nur recht geringe sind. (Für die am meisten abweichenden Formeln $MoO_{2,80}$ und $MoO_{2,94}$ berechnet sich 68,2und 67,1 Proz. Mo!) Aus der Analyse allein wird sich also eine Entscheidung über die Natur eines Molybdänblau nicht erbringen lassen, und dieser Vorbehalt gilt auch gegenüber der oben angeführten Formel von Guichard. Da besondere Reaktionen auf die verschiedenen Isopolymolybdänsäuren fehlen und sich bei der Kolloidnatur des Stoffes auch gar nicht anwenden ließen, so muß nach den bisher angewandten Verfahren Molybdänblau verschiedener Darstellung als einheitlicher Stoff erscheinen, und wenn man auch die Möglichkeit und sogar die Wahrscheinlichkeit für die Existenz verschiedener Arten von Molybdänblau zugeben wird, so kann eine Entscheidung darüber doch erst von sehr verfeinerten Untersuchungen erwartet werden, deren Ergebnis allerdings kaum der aufzuwendenden Arbeit entsprechen würde.

Komplexe Molybdänmolybdate.

Bei der stark hervortretenden Neigung der Molybdänsäure zur Komplexbildung mit schwach sauren oder schwach basischen Oxyden kann man erwarten, daß ihre Salze auch mit dem schwach basischen $Mo^{V}(OH)_5$ zu solchen Verbindungen zusammentreten, ganz ähnlich wie aus Vanadaten und $V^{IV}(OH)_4$ die Vanadylvanadate entstehen. Eine systematische Untersuchung nach dieser Richtung fehlt bisher, und nur einige zufällig aufgefundene Stoffe scheinen die Existenz derartiger Molybdänylmolybdate anzudeuten.

Aus einem Gemisch der salzsauren Lösungen von $MoOCl_3$ und Ammoniummolybdat, das in der Hauptsache Molybdänblau liefert, bilden sich nach Rammelsberg[82]) bei längerem Stehen unter dem abgeschiedenen blauen Niederschlag braune, schiefwinkelige Kristalle, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen und beim Erhitzen neben Wasser auch Ammoniak abgeben und dabei Molybdänblau hinterlassen; es fand sich in ihnen das Verhältnis $(NH_4)_2O : Mo = 1 : 6$. Ein ganz ähnliches Produkt erhielten v. d. Heide und K. A. Hofmann[217]), als sie 1 Teil Ammoniumparamolybdat mit $^1/_2$ Teil Hydroxylammoniumchlorid und 14 Teilen Wasser auf dem Wasserbade so lange erhitzten, bis die zuerst rotgelbe Lösung gelbgrün geworden war, und dann unter Luftabschluß erkalten ließen. Es bildeten sich dunkelrote, große, wahrscheinlich trigonale Kristalle, die sich in Wasser wieder mit rotgelber Farbe lösen. Die ziemlich beständige Lösung reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung; sie fällt $Cu^{\cdot\cdot}$ blaugrün, $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ fleischfarben, $Pb^{\cdot\cdot}$ gelblich weiß; durch CNS' wird sie intensiv rot gefärbt. Die

Analyse der Kristalle führte zu der Formel $Mo_5O_{14} \cdot (NH_4)_2O \cdot 6H_2O$, die aufzulösen ist in $Mo_2O_5 \cdot 3MoO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 6H_2O$*). Dies wäre ein Ammonium-Molybdänylmolybdat, das nach seiner Zusammensetzung dem Molybdänblau nahe verwandt ist, dem es ja auch, ebenso wie die Rammelsbergsche Verbindung, nach seiner Bildungsweise nahe steht.

Ihrer empirischen Zusammensetzung nach muß an dieser Stelle auch die Natrium-Molybdänbronze $Na_2Mo_5O_{15} = Na_2O \cdot Mo_5O_{14} = Na_2O \cdot MoO_2 \cdot 4MoO_3$ oder $Na_2O \cdot Mo_2O_5 \cdot 3MoO_3$ erwähnt werden. Die „Bronzen" sind eine für das Wolfram höchst charakteristische Verbindungsklasse, deren Molybdänanaloga aber bisher nur durch den soeben erwähnten Stoff vertreten werden, den Stavenhagen und Engels[211]) durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumparamolybdat an der Kathode erhielten. $Na_2Mo_5O_{15}$ kristallisiert in quadratischen, indigoblauen, metallglänzenden Prismen, die sich in Salpetersäure und Alkalien, nicht aber in Salz- oder Schwefelsäure lösen. Über den chemischen Charakter der Bronzen ist näheres bei Wolfram zu finden.

Den komplexen Molybdänylmolybdaten verwandt ist vielleicht auch eine von Péchard[271]) aufgefundene und von M. K. Hoffmann[295]) näher untersuchte Verbindungsreihe, die neben der Molybdänsäure noch Schwefelsäure enthält. Wird eine Lösung von MoO_3 in konzentrierter Schwefelsäure bei 100° mit Alkohol reduziert, so entsteht eine tiefblaue Lösung, aus der sich in der Kälte schwarze Kristalle $2MoO_2 \cdot 7MoO_3 \cdot 7SO_3 \cdot aq$ [$= 2Mo_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot 7SO_3$?] abscheiden. Eine weniger weitgehend reduzierte und dann mit Wasser verdünnte Lösung läßt nach genauer Neutralisation mit Ammoniak blaue Prismen $3NH_3 \cdot MoO_2 \cdot SO_3 \cdot 7MoO_3 \cdot 10H_2O$ (nach Péchard) oder $(NH_4)_2O \cdot MoO_2 \cdot SO_3 \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ (nach Hoffmann) auskristallisieren, deren Lösung nach weiterem Zusatz von Ammoniak blaue, hexagonale Blättchen $5NH_3 \cdot MoO_2 \cdot SO_3 \cdot 7MoO_3 \cdot 8H_2O$ (Péchard) liefert. Hoffmann hat außerdem noch einige andere, ähnlich zusammengesetzte Ammoniumsalze erhalten können. Auch analoge Kaliumsalze sind dargestellt. In diesen Verbindungen ist SO_4'' durch $Ba^{\cdot\cdot}$ nicht nachweisbar.

Manganmolybdate. Wasserfreies Manganomolybdat $MnMoO_4$ erhielt Schultze[73]) durch Zusammenschmelzen von Na_2MoO_4 mit $MnCl_2$ und NaCl in gelblichen, monoklinen Tafeln. Hydrate des normalen Salzes werden erhalten durch Einwirkung von $MnCO_3$ auf Trimolybdatlösungen (Struve[40])) oder durch Umsetzung der Lösungen von neutralen oder sauren Molybdaten mit Manganosalzen, besonders in der Hitze (Coloriano[148]), Marckwald[211a])). Gesichert scheint die Existenz eines 1-Hydrates (weißes Kristallpulver[40, 148])); daneben hat Marckwald noch verschiedene Hydrate mit $^5/_3$, 2, 3 und 10 Molen Wasser beschrieben, die zum Teil amorph, zum Teil kristallisiert waren.

Manganosalze von Polymolybdänsäuren sind nicht bekannt; an ihrer Stelle erhielt Marckwald[211a]) bei der Umsetzung von Para- und Dimolybdaten mit Manganosalzen (unter Bedingungen, die von den für die Bildung des normalen Salzes beschriebenen nur wenig abweichen) eine Reihe von Doppelsalzen, nämlich:

---

*) In der Annahme, das rostbraune Hydroxyd sei $Mo(OH)_4$, formulierten v. d. Heide und Hofmann $MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 6H_2O$; für den Gehalt an $Mo(OH)_5$ spricht die Rhodanreaktion.

$2Na_2O \cdot MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 19H_2O$, gelblich-weiße Nadeln;
$(NH_4)_2O \cdot MnO \cdot 3MoO_3 \cdot 2{,}5H_2O$, orangegelbe Kristalle;
$(NH_4)_2O \cdot 3MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 16H_2O$, gelblich-weiße, prismatische Kristalle;
$(NH_4)_2O \cdot 2MnO \cdot 6MoO_3 \cdot 16H_2O$, braunrote Nadeln;
$3(NH_4)_2O \cdot 2MnO \cdot 12MoO_3 \cdot 22H_2O$, gelbe, hexagonale Blättchen.

Rosenheim[450]) erhielt dagegen aus einer Lösung von 2 Molen $MnCl_2$ und 1 Mol Ammoniumparamolybdat zinnoberrote Nadeln, die — bis auf den Wassergehalt — mit der letzten Verbindung von Marckwald übereinstimmen, die er aber als $(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$ formuliert. (Vgl. Nickelmolybdate S. 634.)

Komplexe Molybdate von Mn^{III} (oder Mn^{IV}). Nachdem Struve[40]) komplexe Molybdate von Al^{III}, Cr^{III} und Fe^{III} gefunden hatte, lag es nahe, auch die analogen Verbindungen des Mn^{III} herzustellen; in der Tat ließ sich auch ein Kalium-Manganimolybdat gewinnen, das aber die auffällige Zusammensetzung $5K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 16MoO_3 \cdot 12H_2O$ haben sollte[40]). Später untersuchte Péchard[230a]) diese Verbindungsklasse und stellte die Formel $3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ auf, indem er sie als Abkömmlinge von Mn^{IV} betrachtete. Rosenheim und Itzig[238a]) wiederholten Péchards Versuche, erhielten auch die von ihm beschriebenen Verbindungen, fanden aber eine wesentlich andere Zusammensetzung, nämlich

ein Ammonium-Kaliumsalz $2(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 5H_2O$; und
ein Kaliumsalz $3K_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 5H_2O$.

Hiernach würden sich also sowohl von Mn^{III} wie von Mn^{IV} komplexe Molybdate ableiten. Sehr umfangreiche Untersuchungen von Friedheim und Samelson[257a]) und Friedheim und Allemann[306b]) förderten viele hierher gehörige Salze zutage, ohne jedoch die wünschenswerte Aufklärung zu bringen. Die Erstgenannten kamen zu dem Ergebnis, daß die sämtlichen von ihnen beschriebenen Verbindungen, die sie wenig glücklich als „Permanganmolybdate" bezeichneten, und die äußerlich miteinander und mit den früher beschriebenen Stoffen weitgehend übereinstimmen, als Komplexverbindungen von MnO_2 zu betrachten seien, die auf 1 MnO_2 7, 8, 9, 10 oder 11 Mole MoO_3 und 2 bis 4 Mole R_2O enthalten, wobei jedoch häufig ein mehr oder weniger großer Teil von R_2O durch MnO ersetzt wird. Eine ähnliche Ansicht vertritt Hall[354a]), welcher annimmt, daß all diese Verbindungen auf den Typus $3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3$ zurückzuführen seien. Die Auffassung von Friedheim und Samelson ist ziemlich willkürlich und läßt sich durch die Bestimmungen des „aktiven Sauerstoffs" — Destillation mit KBr und HCl — nur in einzelnen Fällen stützen.

Es scheint, als ob die bisher benutzten analytischen Verfahren noch nicht hinreichend ausgebildet seien, um die Zusammensetzung dieser Stoffe mit Sicherheit feststellen zu können. Daher dürfte es richtig sein, die Frage, ob hier Mangani-(Mn^{III}-) oder Mangane-(Mn^{IV}-)molybdate vorliegen, oder ob beide Reihen existieren, vorläufig offen zu lassen. Von den analytischen Werten abgesehen, sprechen für die Auffassung als Manganimolybdate die Analogie mit den komplexen Al^{III}-, Cr^{III}- und Fe^{III}-molybdaten und einige Bildungsweisen (s. unten); man darf aber nicht vergessen, daß auch vierwertige Elemente (Zr, Th, Ce^{IV}) komplexe Molybdate liefern.

Die Herstellung der Mangani(Mangane)-molybdate gelingt auf sehr verschiedenen Wegen, von denen die Einwirkung von Mn^{III}-salzen — $Mn(CH_3CO_2)_3$

oder $K_3Mn(CN)_6$ — auf Ammoniumparamolybdatlösungen am einfachsten zu sein scheint; sie entstehen ferner beim Kochen von Mangandioxydhydrat mit Ammoniumparamolybdat, aus Manganosalz und Permolybdaten und schließlich aus Manganosalz-Paramolybdatlösungen sowie aus Alkali-Manganomolybdaten durch Oxydation mit Chlor, Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanganat, Persulfat usw. Die Mangani(Mangane)-molybdate zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen aus; viele von ihnen kristallisieren in Oktaedern, viele andere in sehr gut ausgebildeten Rhomboëdern; die Farbe der Verbindungen ist gelb, gelbrot oder rein rot. Durch ihre äußerlich vielfach übereinstimmende Erscheinung scheint ihre Untersuchung sehr erschwert zu werden. Außer den reinen Kalium- und Ammoniumsalzen sind auch zahlreiche Doppelsalze der Alkalien (Mischkristalle?) beschrieben worden. Bei der Unsicherheit der Zusammensetzung dieser Stoffe ist es nicht erforderlich, die aufgestellten Formeln anzuführen.

Eisenmolybdate. Wasserfreies normales Ferromolybdat $FeMoO_4$ stellte Schultze[73]) durch Zusammenschmelzen von $FeCl_2$ mit Na_2MoO_4 und NaCl dar; bei der Umsetzung von Molybdaten mit Fe^{II}-salzen in Lösung tritt jedoch Reduktion der Molybdänsäure ein[40, 72a]).

Ein normales Ferrimolybdat $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 42H_2O$ erhielt Marckwald[211a]) bei der Umsetzung von 2 Molen $FeCl_3$ mit 3 Molen Na_2MoO_4 als braungelben, amorphen, unlöslichen Niederschlag. Wird statt des normalen Molybdates das Di- oder Paramolybdat verwendet, so entsteht ein gelber Niederschlag von $Fe_2O_3 \cdot 5MoO_3 \cdot xaq$ mit wechselndem Wassergehalt[40, 72a, 135, 211a]). Ein noch stärker saures Salz $Fe_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 110H_2O$ bildet sich als blaßgelber Niederschlag beim Verdunsten eines Lösungsgemisches von $FeCl_3$ und $Na_2Mo_4O_{13} \cdot aq$[211a]).

Ähnlich wie Al und Cr^{III} vermag auch Fe^{III} mit Molybdänsäure Komplexverbindungen zu liefern, die in ganz entsprechender Weise wie bei den genannten Elementen entstehen und auch eine analoge Zusammensetzung haben:

Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$ erhielt Marckwald[211a]) beim Umsetzen von $FeCl_3$ mit Ammoniumparamolybdat (nach Entfernung des zuerst entstehenden $Fe_2O_3 \cdot 5MoO_3 \cdot aq$) als weiße Täfelchen, die sich mit Wasser zersetzen[40, 211a, 354a]).

Kaliumsalz $3K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$ wurde von Hall[354a]) dargestellt.

Kobaltmolybdate. Normales wasserfreies Kobaltomolybdat erhielt Schultze[73]) ähnlich wie das Manganosalz in graugrünen Kristallen; es entsteht auch beim Entwässern der Hydrate. Das Mineral Paterait ist unreines Kobaltomolybdat. Das Hydrat $CoMoO_4 \cdot H_2O$ scheidet sich ab, wenn man ein Lösungsgemisch von $CoCl_2$ und Na_2MoO_4 oder $Na_2Mo_2O_7$ verdunsten läßt oder erhitzt (Marckwald[211a])); Coloriano[148]) erhielt es auch bei Anwendung von Ammoniumparamolybdat. Es ist ein blauviolettes Kristallpulver, das auch in heißem Wasser nur wenig, leicht aber in Säuren und Ammoniak löslich ist. Die Amminverbindung $[Co(NH_3)_2]MoO_4 \cdot H_2O$, rote Prismen, hat Sonnenschein[29]) dargestellt.

Kobaltodimolybdat kristallisiert als Hydrat $CoMo_2O_7 \cdot 6{,}5H_2O$ aus einem Lösungsgemisch von $CoCl_2$ und $Na_2Mo_2O_7$ — nach Entfernung des

normalen Salzes — beim Verdunsten in der Kälte in braunen, wenig löslichen Nadeln, die bei 100° noch 2 Mole Wasser behalten[211a]).

Kobaltotrimolybdat $CoMo_3O_{10} \cdot 10H_2O$ stellte Ullik[85]) dar durch Kochen von $CoCO_3$ und MoO_3 in Wasser und Verdunsten der Lösung; die feinen rosenroten Nädelchen sind wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Das Salz kann auch aus $Na_2Mo_4O_{13}$ und $CoCl_2$ in der Wärme dargestellt werden[211a]).

Bei der Umsetzung von Kobaltosalzen mit sauren Natriummolybdaten ($Na_2Mo_2O_7 \cdot aq$, $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$, $Na_2Mo_4O_{13} \cdot aq$) in der Kälte und in der Wärme erhielt Marckwald[211a]), je nach den Versuchsbedingungen, verschiedene Komplexverbindungen, denen er die folgenden Formeln zuerteilt (vgl. den folgenden Absatz):

$Na_2O \cdot 2CoO \cdot 6MoO_3 \cdot 18H_2O$, dunkelrote Kristalle, wenig löslich, liefern beim Kochen mit Wasser normales Salz;

$2Na_2O \cdot CoO \cdot 7MoO_3 \cdot 20H_2O$, kirschrote Kristalle, von Wasser zersetzlich

$3Na_2O \cdot 3CoO \cdot 14MoO_3 \cdot 50H_2O$, kleine rote Nadeln, etwas löslich;

$6Na_2O \cdot 4CoO \cdot 25MoO_3 \cdot 54$ oder $68H_2O$, gelbrot.

Mit Ammoniumparamolybdat konnte Marckwald keine einheitlichen Verbindungen erhalten. Rosenheim[450]) dagegen gewann aus einer Lösung von Kobaltochlorid und Ammoniumparamolybdat ein Salz, das er in Analogie zu Barbieris Nickelverbindung (S. 634) als $(NH_4)_3H_7[Co(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$ formulierte; es bildet kleine, hellrote, quadratische Tafeln. Vergleicht man hiermit die oben beschriebenen Natrium-Kobaltomolybdate, so erkennt man, daß sie sich ohne großen Zwang gleichfalls als Abkömmlinge von $H_{10}[Co(MoO_4)_6]$ betrachten lassen.

Komplexe Kobaltimolybdate. Den komplexen Molybdaten von Al, Cr^{III} und Fe^{III} entsprechen auch einige Verbindungsreihen von Co^{III}, die von Kurnakow[257b]) aufgefunden und später von Friedheim und Keller[339a]) näher untersucht wurden. Sie werden dargestellt durch Oxydation eines Lösungsgemisches von Kobaltoacetat und Ammoniumparamolybdat mit Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffperoxyd in der Wärme, wobei sich die zuerst hellrote Lösung unter Entwicklung von Sauerstoff dunkelrot, violett und schließlich grün färbt; auch aus Kobaltosalzen und Permolybdaten bilden sie sich. Je nach den Versuchsbedingungen werden Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Die Kobaltimolybdate sind grüne bis schwarzgrüne, kristallisierte Verbindungen, die sich in Wasser mehr oder weniger stark lösen und deren grüne Lösungen recht beständig sind; mit konzentrierter Salzsäure entwickeln sie Chlor.

Ammoniumsalze: $3(NH_4)_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$, grüne rhombische Tafeln, stark lichtbrechend. — $2(NH_4)_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 12H_2O$, schwarzgrüne, rhombische Kristalle, ziemlich stark löslich.

Kaliumsalze: $3K_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 15H_2O$, olivgrünes Kristallpulver, wenig löslich; $3K_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 10MoO_3 \cdot 11H_2O$, hellgrüne rhombische Kristalle.

Bariumsalz $3BaO \cdot Co_2O_3 \cdot 9MoO_3 \cdot 25H_2O$, hellgrünes Kristallpulver wenig löslich.

Nickelmolybdate. Normales, wasserfreies Nickelmolybdat stellte Schultze[73]) durch Zusammenschmelzen von Na_2MoO_4, $NiCl_2$ und NaCl dar, allerdings nicht in reinem Zustande. Hydrate $NiMoO_4 \cdot xH_2O$ erhielt Marckwald[211a]), und zwar aus Na_2MoO_4 und $NiCl_2$ in der Kälte ein grünes

5-Hydrat, in der Wärme aber ein gelbes $^2/_3$-Hydrat; aus $Na_2Mo_2O_7$ und $NiCl_2$ wurde ein gelbes 2-Hydrat gewonnen. Diese Hydrate lösen sich in Ammoniak mit blauer Farbe. Nickelamminmolybdat $[Ni(NH_3)_2]MoO_4 \cdot H_2O$ hat Sonnenschein[29]) dargestellt.

Ein Paramolybdat des Nickels konnte Marckwald[211a]) nicht erhalten, vielmehr entstand bei der Umsetzung von $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$ mit Nickelchlorid das Nickeltrimolybdat $NiO \cdot 3MoO_3 \cdot 18H_2O$ in grünlichen Kristallrosetten; ferner beschreibt Marckwald noch ein Nickelmolybdat $5NiO \cdot 14MoO_3$ mit 57 oder $70H_2O$.

Doppel- und Komplexsalze von Ni^{II}-molybdat. Bei der Umsetzung von sauren Natriummolybdaten ($Na_2Mo_2O_7$, $3Na_2O \cdot 7MoO_3$, $Na_2Mo_4O_{13}$) mit Nickelsalzen erhielt Marckwald[211a]) wiederholt die Verbindung $Na_2O \cdot 2NiO \cdot 6MoO_3 \cdot 17H_2O$ in grünen Prismen (s. unten); als er Lösungen von Ammoniumparamolydat mit Nickelsalzlösungen vermischte, entstanden je nach den Versuchsbedingungen Nickel-Ammoniummolybdate sehr wechselnder Zusammensetzung, deren Individualität nicht sicher gestellt ist. Später hat Hall[354a]) bei der Umsetzung von Nickelsulfat mit den Paramolybdaten von NH_4 und K in der Wärme zwei Verbindungen erhalten, die er als $5(NH_4)_2O \cdot 3NiO \cdot 16MoO_3 \cdot 16H_2O$ und $5K_2O \cdot 3NiO \cdot 16MoO_3 \cdot 21H_2O$ formulierte. Barbieri[422a]) konnte dann aber zeigen, daß die Zusammensetzung dieser Stoffe besser durch die Formel $2R_2O \cdot NiO \cdot 6MoO_3 \cdot 8H_2O$ wiedergegeben wird, und daß sie 3 Mole Konstitutionswasser enthalten. Demnach betrachtete Barbieri die Hallschen Verbindungen als saure Salze einer zehnbasischen komplexen Nickelohexamolybdänsäure $H_4H_6[Ni(MoO_4)_6]$, von der er auch noch weitere Abkömmlinge (durch Doppelzersetzung) darstellen konnte:

$K_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$, dem NH_4-salz ähnlich; (vielleicht ist Marckwalds $Na_2O \cdot 2NiO \cdot 6MoO_3 \cdot 17H_2O$ [s. oben] als $Na_2NiH_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 14H_2O$ zu betrachten);

$(NH_4)_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$, blaues Kristallpulver, sehr wenig löslich in Wasser;

$Ag_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$, gelbgrünes Kristallpulver, unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak und Salpetersäure;

$Ba_2H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot 10H_2O$, Kristalle;

Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_6H_4[Ni(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$.

Komplexverbindungen von Ni^{IV}. Wenn auf ein Lösungsgemisch von Kaliumparamolybdat und Nickelsulfat ein Persulfat*) einwirkt, so entsteht nach Hall[354a]) ein schwarzbrauner, feinkristallinischer Niederschlag von $3K_2O \cdot NiO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 6{,}5H_2O$; ganz entsprechend bildet sich auch ein Ammoniumsalz in dunkelpurpurnen Kristallen, aus dessen Lösung durch Doppelzersetzung das Bariumsalz $3BaO \cdot NiO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot 12H_2O$ als brauner Niederschlag gefällt werden kann. (Vgl. hierzu die analogen Verbindungen von Co und Mn.)

Platinmolybdate sind weder von Pt^{II} noch von Pt^{IV} bekannt. Dagegen hat Gibbs[108a. 211b]) eine Anzahl von komplexen Alkali-Platinmolybdaten (Pt^{IV}) beschrieben, die durch Einwirkung von $Pt(OH)_4$, Platinat oder Platinchlorwasserstoffsäure auf saure Molybdate entstehen. Die von Gibbs für diese Stoffe aufgestellten Formeln sind recht verwickelt, und da

*) H_2O_2, Cl_2 oder Br_2 wirken nicht in derselben Weise.

die zugehörigen Analysenwerte fehlen und eine Nachprüfung der Angaben nicht vorliegt, so kann ihre Existenz nicht als gesichert erscheinen.

Natriumsalz $4Na_2O \cdot PtO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot 29H_2O$, gelbe Kristalltafeln; die entsprechende freie Säure $4H_2O \cdot PtO_2 \cdot 10MoO_3$ (aus dem Ag- oder Ba-salz) soll gelbgrün und kristallin sein.

Kaliumsalz $10K_2O \cdot PtO_2 \cdot 60MoO_3 \cdot 40H_2O$(!), gelbe, körnige Kristalle.

Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot 2PtO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 12H_2O$ entsteht aus einer Auflösung von $Na_2O \cdot 3PtO_2$ in Ammoniumparamolybdat in zitronengelben, leicht löslichen Kristallen; aus der Mutterlauge soll sich $(NH_4)_2O \cdot PtO_2 \cdot 2MoO_3 \cdot 9{,}5H_2O$ als amorphe Masse abscheiden.

Metamolybdate (Molybdänsäureaquate) und säurereichere Molybdate.

Die in diesem Abschnitt behandelten Molybdate sind gekennzeichnet durch die Beziehung $MoO_3 : R_2O \geqq 4$. Die wichtigsten Typen sind

$R_2Mo_4O_{13} \cdot aq$ $R_2Mo_8O_{25} \cdot aq$ $R_2Mo_{10}O_{31} \cdot aq$ $R_2Mo_{16}O_{49} \cdot aq$.

Wie bereits auf S. 575 auseinandergesetzt ist, werden neuerdings Tetramolybdate und Oktomolybdate als Salze einer sechsbasischen Heteropolysäure $H_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$ betrachtet, wodurch ihre Absonderung von den normalen und den Isopoly-Molybdaten gerechtfertigt erscheint. Die säurereichsten der letzten (die 10- und 16-Molybdate) sind aus den auf S. 576 angeführten Gründen den Metamolybdaten angegliedert worden.

Inwiefern nun die von Rosenheim und Felix befürwortete und hier angenommene Auffassung der Metamolybdate experimentell begründet ist, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die säurereichen Molybdate der oben angeführten Typen sind bisher fast ohne Ausnahme aus wässerigen Lösungen erhalten worden. Sie bilden sich dadurch, daß säureärmeren Molybdaten Basis entzogen oder Molybdänsäure zugeführt wird, genau wie oben für Paramolybdate und Trimolybdate auseinandergesetzt wurde. Dabei ist es bemerkenswert, daß die Metamolybdate nach ihrer Bildung keinerlei Sonderstellung einzunehmen scheinen; diese Molybdänsäureaquate fügen sich vielmehr der Reihe der Isopolymolybdate — soweit das ohne Gleichgewichtsuntersuchungen zu erkennen ist — zwanglos ein.

Tetramolybdate, normale Metamolybdate, neutrale Molybdänsäureaquate. Ullik[85]), welcher die Tetramolybdate zuerst darstellte und untersuchte, vereinigte unter diesem Namen zwei verschiedene Stoffklassen, die man zweckmäßig getrennt hält. Durch vollständiges Absättigen siedender Carbonatlösungen oder -suspensionen mit Molybdäntrioxyd erhielt er Lösungen, die bei sehr schnellem Verdunsten Gläser der Zusammensetzung $R_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot aq$ lieferten; sie lösen sich leicht wieder in Wasser und zeigen Neigung zum Übergang in Trimolybdate. Für die chemische Individualität dieser amorphen Stoffe spricht allein die Tatsache, daß von verschiedenen Basen das MoO_3 bis zu demselben Betrage (4 Mole MoO_3 auf 1 Mol Basis) gelöst wird; ob ihre Lösungen mit denen der kristallisierten Metamolybdate übereinstimmen, scheint fraglich, weil sie bei langsamem Verdunsten Trimolybdate liefern; es ist deswegen vorläufig zweckmäßig, die „amorphen Tetramolybdate" Ulliks nicht mit den kristallisierten Metamolybdaten zu identifizieren.

Die gleichfalls von Ullik aufgefundenen kristallisierten Tetramolybdate, die eigentlichen neutralen Metamolybdate, werden dargestellt durch Behandlung warmer oder kalter Lösungen von neutralem oder Paramolybdat mit berechneten Mengen Salzsäure, $1\,R_2MoO_4 + 1{,}5HCl$ oder $4[3R_2O \cdot 7MoO_3] + 10\,HCl$, (Ullik, Wempe, Klason); auch durch Elektrolyse dieser Salze (mit Diaphragma) können sie erhalten werden (Junius). Andererseits entstehen sie bei Neutralisation der Oktomolybdate mit berechneten Mengen Basis, $R_2Mo_8O_{25} + 2ROH$ (Ullik, Rosenheim und Felix) oder durch deren Doppelzersetzung mit Salzen in der Wärme (Rosenheim und Felix). Die neutralen Metamolybdate enhalten regelmäßig Kristallwasser*), das sie bei 120° nur z. T. verlieren; ihre Lösungen koagulieren Eiweiß; das Leitvermögen des Natriummetamolybdates ist dem des entsprechenden Wolframates ziemlich ähnlich.

Oktomolybdate oder saure Metamolybdate werden dargestellt durch Behandlung von Lösungen oder Suspensionen normaler Molybdate mit berechneten Mengen Salzsäure, $1\,R_2MoO_4 + 1{,}75\,HCl$ (Ullik, Mylius, Wempe, Rosenheim u. Felix) oder mit gelber löslicher Molybdänsäure (Ullik); sie entstehen ferner durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Lösungen der Tetramolybdate (Rosenheim). Die weniger löslichen Salze lassen sich aus den leicht löslichen durch Doppelzersetzung herstellen (Ullik). Wempe[397]) gibt an, in vielen Fällen durch Umsetzung von $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot aq$ mit anderen Kationen die entsprechenden Oktomolybdate erhalten zu haben; da aber andererseits die letzten mit Neutralsalzen häufig nur Tetramolybdate liefern, so ist diese Angabe sicher noch der Nachprüfung bedürftig.

Die sauren Metamolybdate (Oktomolybdate) sind sehr kristallisationsfähig; alle bilden schiefe vierseitige Prismen mit Basis (monoklin oder triklin) und scheinen untereinander isomorph zu sein. Sie enthalten erhebliche Mengen Kristallwasser, das bereits bei niedriger Temperatur zu entweichen beginnt; hierbei zerfallen die Molekeln, indem z. B. schwerlösliche Dekamolybdate entstehen; diese bilden sich auch beim Kochen der wässerigen Lösungen von Oktomolybdaten. Charakteristisch für diese Gruppe ist die erhebliche Löslichkeit der Erdalkalisalze, wodurch sie von allen übrigen Molybdaten zu unterscheiden sind. Die Lösungen der Oktomolybdate koagulieren Eiweiß; das elektrische Leitvermögen des Natriumsalzes nimmt mit der Verdünnung stark zu, wie es bei sauren Salzen der Fall ist, und die „Neutralisationskurve" von $Na_2Mo_8O_{25} \cdot aq$ zeigt einen deutlichen Knick nach Zusatz von 2 Molen NaOH. (Wegen der Zahlenwerte s. S. 640.)

Die Konstitution der Metamolybdate. Die merkwürdigen Eigenschaften der Metawolframate weisen deutlich darauf hin, daß sie konstitutionell von den anderen sauren Wolframaten unterschieden sind; bei den früher unzureichend untersuchten Tetramolybdaten hatten sich ähnliche auffallende Verhältnisse nicht gezeigt. Nachdem dann die nähere Untersuchung der Metawolframate ergeben hatte, daß diese Salze als Wolframsäureaquate $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$ zu betrachten seien, war es natürlich, auch beim Molybdän nach den entsprechenden Molybdänsäureaquaten zu suchen, d. h. nach heteropolymolybdänsauren Salzen, in denen Wasser der komplexbildende Bestandteil ist. In der Tat fanden Rosenheim und Felix dann beim näheren Studium der Oktomolybdate und Tetramolybdate, daß diese erhebliche Ähnlichkeit mit den Metawolframaten aufweisen.

*) Über die Ausnahmen s. S. 637, Anm. *).

In der Zusammensetzung entsprechen die Tetramolybdate den Metawolframaten vollständig; sie enthalten auch alle viel Kristallwasser*); in Analogie mit den Metawolframaten wäre ihre Konstitution demnach als

$$R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] = 3R_2Mo_4O_{13} \cdot 3H_2O$$

anzunehmen. Pfeiffer[468]) hat diese Formel weiter zu $\left[\left((H_2)\begin{matrix}O''\\O'_2\end{matrix}^4\right)(MoO_3)_{12}\right]H_{10}$ aufgelöst. In der Tat zeigten nun Kristallwasserbestimmungen am Kalium-, Natrium-, Barium- und Guanidiniumsalz, daß bei 120° stets für 1 Mol $R_2Mo_4O_{13}$ auch 1 Mol Wasser zurückbleibt, was dieser Formel völlig entspricht. Auch das elektrische Leitvermögen von $Na_2Mo_4O_{13} \cdot aq$ ist dem des analogen Wolframates sehr ähnlich, und endlich fällen die Tetramolybdatlösungen Eiweißlösungen, was nach Mylius**) für Heteropolysäuren charakteristisch ist. Hiernach wären also die Tetramolybdate oder neutralen Metamolybdate als neutrale 12-Molybdänsäureaquate zu betrachten, die allerdings nach den Zahlen des Leitvermögens (vgl. S. 639) beurteilt in wässeriger Lösung weniger stabil sind als die entsprechenden Metawolframate.

Auffälliger noch als die Tetramolybdate erinnern die Oktomolybdate an die Metawolframate, und diese Ähnlichkeit wird zum Ausdruck gebracht, wenn man sie als saure Metamolybdate oder saure 12-Molybdänsäureaquate

$$R_3H_3H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] = 1{,}5[R_2Mo_8O_{25} \cdot 3H_2O]$$

betrachtet, ein Typus der bei den Wolframaten völlig fehlt. Konstitutionswasserbestimmungen, als Beweise für diese Formel, konnten allerdings nicht ausgeführt werden, weil diese Verbindungen ihr Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur (bisweilen unter Bildung von Dekamolybdat) abgeben. Dagegen weist das elektrische Leitvermögen des Natriumsalzes (vgl. S. 640) darauf hin, daß ein saures Salz vorliegt, und die Neutralisationskurve (S. 640) bestätigt dies deutlich. Desgleichen spricht die unmittelbare Bildung von Tetramolybdaten durch Neutralisation der Oktomolybdate für den engen Zusammenhang beider Reihen. Die leichte Löslichkeit der Oktomolybdate des Bariums, Strontiums und Calciums trennt diesen Typus von den Isopolymolybdaten, während die Eiweißreaktion sowie die gleichmäßige Kristallform aller Oktomolybdate charakteristische Eigenschaften von Heteropolysäuren sind.

Alle diese Eigenschaften lassen die von Rosenheim und Felix eingeführte Betrachtung der Oktomolybdate und Tetramolybdate als saure und neutrale Molybdänsäureaquate als gerechtfertigt erscheinen.

Die stark sauren Polymolybdate, welche noch zu besprechen sind, umfassen die 10-Molybdate und die 16-Molybdate. Von jenen ist bemerkenswert, daß Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz je ein stark und ein wenig lösliches Hydrat bilden. Die wenig löslichen 10-Molybdathydrate entstehen nach Rosenheim und Felix durch Einwirkung von 2 Molen HCl auf 1 Mol neutrales Molybdat bei 40° und durch Zersetzung von Oktomolybdatlösungen in der Wärme. Die stark löslichen Hydrate bilden sich analog aus Molybdat und Salzsäure in der Kälte (Klason, Rosenheim und Felix) oder z. B. aus Trimolybdat und gelbem Molybdäntrioxydhydrat. Die leichtlöslichen Hydrate gehen in der Wärme in die wenig löslichen über, die

*) Nur $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$, $Cs_2Mo_4O_{13}$ und $Rb_2Mo_4O_{13}$ sind kristallwasserfrei beschrieben; doch können diese Angaben nicht als sicher betrachtet werden; immerhin wären sie zur Beurteilung der Konstitutionsfrage nachzuprüfen.

) Ber. Dtsch. chem. Ges. **36, 775 (1903).

umgekehrte Umwandlung konnte noch nicht beobachtet werden. Ihrem Charakter nach sind die 10-Molybdate Isopolymolybdate, womit auch übereinstimmt, daß ihre Lösungen Eiweiß nicht fällen.

Verbindungen vom Typus der 16-Molybdate sind bisher nur in wenigen Fällen durch Einwirkung überschüssiger Säure auf Molybdate erhalten worden; sie sind wenig löslich und nur unzureichend charakterisiert.

Die einzelnen Metamolybdate und die noch säurereicheren Polymolybdate.

Lithiumsalze. „Amorphes" Lithiummetamolybdat $Li_2Mo_4O_{13} \cdot 7H_2O$ erhielten Ephraim und Brand[372]) nach Ulliks Methode genau wie das Natriumsalz (s. unten). Das normale Lithiumtetramolybdat konnte Wempe[397]) nicht erhalten.

$Li_2Mo_8O_{25} \cdot 11H_2O$ entsteht nach Wempe[397]) aus einer stark konzentrierten Lösung von Ammoniumtetramolybdat mit überschüssigem Lithiumsulfat in durchsichtigen, z. T. verwachsenen Nadeln, die sich stark in Wasser lösen; sie verlieren bei stärkerem Erhitzen leicht MoO_3.

$Li_2Mo_{16}O_{49} \cdot 9{,}5H_2O$ erhielt Wempe[397]), als er 1 Mol Li_2MoO_4 mit der zur Darstellung des normalen Tetramolybdats berechneten Menge Salzsäure (1,5 Mole) versetzte. Hierbei löst sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder auf, die Lösung reagiert zum Schlusse neutral und scheidet beim Stehen kleine, weiße, durchsichtige, glasglänzende, rhomboederartige Kristalle aus, die wahrscheinlich triklin sind; sie lösen sich leicht in warmem Wasser; bei stärkerem Erhitzen schmelzen sie.

Natriumsalze.

Von allen molybdänsäurereichen Salzen sind die Natriumverbindungen am ausführlichsten untersucht. Außer dem 4-Molybdat, 8-Molybdat und 10-Molybdat, die alle in mehreren Formen bekannt sind, existiert noch ein 16-Molybdat, das noch sehr der Aufklärung bedarf.

Natriummetamolybdat. Natriumtetramolybdat ist in glasiger und kristallisierter Form (mit verschiedenem Wassergehalt) erhalten worden.

Glasiges Natriumtetramolybdat $Na_2Mo_4O_{13} \cdot 5{,}5H_2O$ stellte Ullik[85]) dar, indem er in konzentrierte siedende Lösungen von Natriumcarbonat, neutralem Na_2MoO_4 oder Paramolybdat so lange MoO_3 eintrug, als es sich löste, dann filtrierte und die Flüssigkeit in einzelnen Tropfen auf einer Glasplatte freiwillig verdampfen ließ*). Es bilden sich durchsichtige amorphe Massen der gegebenen Zusammensetzung, die sich in kaltem und heißem Wasser leicht lösen, an der Luft nach längerer Zeit weiß und undurchsichtig werden (infolge Bildung von Trimolybdat), sich aber in geschlossenem Gefäß nicht verändern. Beim Erhitzen geht Wasser fort, die Masse wird emailleartig weiß und schmilzt unterhalb Rotglut. Ob dieser Stoff als chemisches Individuum zu betrachten ist, erscheint fraglich (vgl. S. 635).

Kristallisiertes Natriummetamolybdat, Natriumtetramolybdat $Na_2Mo_4O_{13} \cdot 6H_2O$ (nach Rosenheim und Felix[404]) normales Natrium-12-Molybdänsäureaquat $Na_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 21H_2O$**)). Zur Darstellung wird

*) Vgl. hierzu S. 601.
**) Über den Wassergehalt s. unten.

eine ziemlich konzentrierte Lösung von normalem Natriummolybdat mit der berechneten Menge Salzsäure (1,5 HCl auf 1 Na_2MoO_4) versetzt, wobei der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder löst und nach einiger Zeit Kristallisation eintritt (Ullik[85]), Wempe[397])). Ullik[92]) stellte diese Verbindung später durch Zusatz von 1 (oder 2) Mol Na_2CO_3 zu einer Lösung von 1 Mol $Na_2Mo_8O_{25} \cdot 17H_2O$ dar, und Rosenheim und Felix[404]) erhielten sie ganz analog aus diesem Salz durch 2 Mole NaOH. Wempe[397]) konnte sie dann auch noch durch Doppelzersetzung von $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ mit Na_2SO_4 gewinnen.

$Na_2Mo_4O_{13} \cdot 6H_2O$ kristallisiert in glänzenden Krusten, die aus mikroskopischen Kristallen bestehen; es löst sich wenig (langsam) in kaltem, leicht in heißem Wasser (mit schwach gelblicher Farbe)[85, 404]). Wempe[397]) beschreibt die Verbindung als glasglänzende kleine Nadeln, z. T. strahlig gruppiert in Büscheln; er fand, daß 100 ccm Wasser bei 21° 28,39 g $Na_2O \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$ lösen*) und daß diese Lösung das spezifische Gewicht 1,47 besitzt.

Wenngleich Rosenheim und Felix ihr Natriumtetramolybdat genau so beschreiben wie Ullik das seinige, besteht doch keine völlige Übereinstimmung, da jene einen Wassergehalt von 8 Molen (auf Na_2), dieser aber nur 6 fand. Ob zwei verschiedene (äußerlich ähnliche) Hydrate vorhanden sind, läßt sich ohne weiteres nicht entscheiden. Entsprechend der oben angegebenen Konstitutionsformel fanden Rosenheim und Felix, daß die Verbindung bei 120° 21 Mole Wasser verliert (bezogen auf $Na_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 21H_2O = 3[Na_2Mo_4O_{13} \cdot 8H_2O]$).

Das äquivalente Leitvermögen (λ) der Lösungen von Natriummetamolybdat (hergestellt aus $Na_2Mo_8O_{25} \cdot aq + 2NaOH$) haben Rosenheim und Felix bei 25° festgestellt; zum Vergleiche sind die von Sobolew[221]) für Natriummetawolframat erhaltenen Werte hinzugefügt:

	v =	32	64	128	256	512	1024	l/½ $Na_2Mo_4O_{13}$
$\lambda_{25°}(Na_2Mo_4O_{13})$ =		98,8	108,3	120,3	130,4	145,0	162,8	rez. Ohm.
$\lambda_{25°}(Na_2W_4O_{13})$ =		89,7	99,1	107,9	117,0	126,5	134,7	„ „

Diese Zahlen, insbesondere die stärkere Zunahme des Leitvermögens von Molybdat gegenüber dem analogen Wolframat deuten darauf, daß jenes weniger stabil und stärker hydrolytisch gespalten ist, während im übrigen Analogie besteht.

Natriumoktomolybdat $Na_2Mo_8O_{25} \cdot 17H_2O$, saures Natriummetamolybdat, (saures Natrium-12-Molybdänsäureaquat $Na_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 21H_2O$ nach Rosenheim und Felix[404])) ist zuerst von Ullik[85]) derart dargestellt worden, daß er eine Lösung von normalem Natriummolybdat mit der berechneten Menge Salzsäure (1,75 HCl auf 1 Na_2MoO_4) versetzte (wobei der zuerst entstehende Niederschlag sich beim Umrühren wieder löst) und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten ließ. Wempe[397]) sowie Rosenheim und Felix[404]) haben dieses Verfahren ebenfalls erfolgreich benutzt; die letzten geben noch an, daß man das Salz auch erhält aus Lösungen von normalem Molybdat, die mit löslicher Molybdänsäure abgesättigt sind.

$Na_2Mo_8O_{25} \cdot 17H_2O$ kristallisiert in großen, klaren, glas- bis fettglänzenden Kristallen des monoklinen Systems mit dem Achsenverhältnis a : b = 1,975 : 1

*) Diese große Löslichkeit widerspricht den obigen Angaben.

und dem Neigungswinkel $\beta = 96^0\,1'$ (unvollständige Messung von v. Zepharowich[90]), s. auch Groth, Chemische Kristallographie Bd. II, S. 598). Es hält sich bei etwa 0^0 unverändert, verliert aber schon bei Zimmertemperatur an der Luft einen Teil seines Wassers, womit eine weitgehende Zersetzung verbunden ist; diese begleitet natürlich auch den weiteren Wasserverlust bei höherer Temperatur, der erst bei 160^0 bis 180^0 vollständig wird. Das nicht verwitterte Salz löst sich sehr leicht in kaltem und heißem Wasser und kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten der Lösung unverändert aus; ist aber einmal ein Teil des Wassers entwichen, so ist die Substanz schwer löslich, und wenn man sie mit Wasser auslaugt, so hinterbleibt das Natriumdekamolybdat.

Das äquivalente elektrische Leitvermögen λ der Lösungen von $Na_2Mo_8O_{25} \cdot aq$ haben Rosenheim und Felix bei 25^0 bestimmt:

	v =	16	32	64	128	256	512	1024	$l/^1/_2 Na_2Mo_8O_{25}$
$\lambda_{25_0} =$		148,0	206,6	304,8	367,4	396,7	417,9	430,1	rez. Ohm
		144,8	196,9	303,6	349,3	377,9	406,4	410,6	„ „

Das starke Anwachsen der λ-Werte spricht dafür, daß $Na_2Mo_8O_{25}$ den Charakter eines sauren Salzes hat, daß in seiner Lösung also mit zunehmender Verdünnung steigende Mengen von $H^{\cdot}$-Ionen sich bilden. Dies wird noch deutlicher aus der von denselben Autoren ermittelten „Neutralisationskurve", d. h. den Änderungen des spezifischen Leitvermögens $\varkappa$ bei 25^0 bei Zusatz steigender Mengen NaOH zu der Lösung des Salzes (je 25 ccm einer $^1/_{32}$-äq.-norm.-$Na_2Mo_8O_{25}$-Lösung wurden mit a ccm $^1/_{10,2}$ n-NaOH-Lösung versetzt und auf 50 ccm verdünnt):

a	Mole NaOH auf 1 Mol $Na_2Mo_8O_{25}$	$\varkappa \cdot 10^3$
0	0	47,08
1,5	0,378	44,18
3	0,756	39,98
5	1,260	34,11
6	1,512	32,83
7	1,764	29,67
8	2,015	30,18
9	2,267	30,30
10	2,519	31,52
12	3,023	33,32
14	3,525	35,50

Die Deutung dieser Zahlen ist, daß zuerst bei Zusatz von NaOH die schnell wandernden $H^{\cdot}$-Ionen durch Wasserbildung vernichtet werden, wobei das Leitvermögen sinkt; sind die Wasserstoffionen im wesentlichen verschwunden, was ziemlich genau nach Zusatz von 2 Molen NaOH auf 1 Mol des Salzes eintritt, so findet bei weiterer Vermehrung des NaOH-Zusatzes nunmehr ein ziemlich plötzlich einsetzender Anstieg des Leitvermögens statt, bedingt durch das Auftreten der gut leitenden Hydroxylionen. Daraus folgt daß in dem Salze ebensoviel H ionisierbar ist, wie Na vorhanden ist, was für die oben angeführte Aquat-Konstitutionsformel spricht.

Ebensowenig wie das feste $Na_2Mo_8O_{25} \cdot 17H_2O$ sind seine Lösungen bei höherer Temperatur beständig. Sie nehmen nach Rosenheim und Felix[404]) nahe beim Siedepunkt eine gelbe Färbung an und trüben sich dann nach einiger Zeit unter Abscheidung von Natriumdekamolybdat.

Über eine polymere Form von $Na_2Mo_8O_{25} \cdot aq$ s. S. 642.

Natriumdekamolybdate. Während bei dem entsprechenden Kaliumsalz 2 Hydrate bekannt sind, scheinen hier sogar drei verschiedene Hydratationsstufen vorhanden zu sein, deren Beziehungen aber — wie dort — noch nicht geklärt sind. Natriumdekamolybdat ist nach Rosenheim und Felix[404]) als Salz einer Isopolysäure zu betrachten und demnach mit Tetra- und Oktomolybdat nicht näher verwandt (vgl. S. 637).

$Na_2Mo_{10}O_{31} \cdot 21H_2O$ (Ullik[92])) oder $22H_2O$*) (Rosenheim und Felix[404])) ist zuerst von Ullik dargestellt worden, und zwar durch Auflösen von Natriumtrimolybdat oder von Na_2CO_3 in der berechneten Menge einer Lösung von gelber löslicher Molybdänsäure. Rosenheim und Felix erhielten es, als sie eine eiskalte konzentrierte Lösung von normalem Natriummolybdat mit mehr als der äquivalenten Menge Salzsäure versetzten und über H_2SO_4 einengten. Es kristallisiert nach Ullik[92]) in schiefen, glasglänzenden, bisweilen ziemlich großen Prismen, die nach unvollständigen Messungen von v. Zepharovich[90]) monoklin sind mit dem Achsenverhältnis $a:b = 1{,}840:1$ und dem Neigungswinkel $\beta = 93^0\,32{,}5'$. Nach Aussehen und Messung sind diese Kristalle denen von $Na_2Mo_8O_{25} \cdot 17H_2O$ sehr ähnlich; sie werden beim Aufbewahren wachsglänzend, trübe und rissig, indem sie Wasser verlieren. Rosenheim und Felix erhielten dies Salz nur als „undeutlich kristallinisches Pulver". Es löst sich in der Kälte langsam, aber reichlich in Wasser und kann aus der Lösung wieder gewonnen werden. Beim Erwärmen gibt die Lösung das unten beschriebene 6-Hydrat.

$Na_2Mo_{10}O_{31} \cdot 12H_2O$ erhielt Ullik[92]), als er eine Lösung von 1 Mol Na_2MoO_4 mit 2 Molen HCl versetzte und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmte, als weißes kristallinisches Pulver, das sich wenig in Wasser löst. Die Formel bezieht sich auf lufttrockene Substanz.

$Na_2Mo_{10}O_{31} \cdot 6H_2O$ stellten Rosenheim und Davidsohn[287])**) und später Rosenheim und Felix[404]) dar, indem sie eine Lösung von 1 Mol Na_2MoO_4 und 2 Molen HCl oder HNO_3 längere Zeit in geschlossenem Gefäß auf 40° erwärmten; die letzten erhielten dies Hydrat auch, indem sie die Lösung des $Na_2Mo_{10}O_{31} \cdot 22H_2O$ kochten. Das Salz scheidet sich in mikroskopischen sechsseitigen Säulen von sehr charakteristischem Aussehen ab, die in kaltem und heißem Wasser sehr wenig löslich sind. 100 g der bei 100° gesättigten Lösung enthalten 0,842 g $Na_2Mo_{10}O_{31}$.

Über die Beziehung dieses 6-Hydrats zum 21-Hydrat gilt die Bemerkung bei den analogen Kaliumsalzen (S. 643). Der Widerspruch, welcher darin liegt, daß Rosenheim und Felix bei 40° ein 6-Hydrat erhielten nach einem Verfahren, das Ullik bei 100° ein 12-Hydrat lieferte, wird vielleicht durch die Annahme gelöst, daß die Entwässerung in Stufen stattfindet und die Versuchsdauer im ersten Falle eine größere war.

Natrium-16-molybdat $Na_2Mo_{16}O_{49} \cdot 9H_2O$. Zur Darstellung dieser Verbindung, die wahrscheinlich schon Svanberg und Struve[22]) in Händen hatten, versetzte Ullik[92]) eine ziemlich konzentrierte Natriummolybdatlösung mit Salpetersäure von der Dichte 1,5 und kochte das Gemisch eine Zeitlang. Es scheidet sich dabei — wenn das angewandte Molybdat rein ist — ein

*) Der Unterschied im Wassergehalt zwischen beiden Formeln beträgt nur 0,3 Proz.

**) Sie fanden $7H_2O$.

weißer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung unabhängig von den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe der oben angegebenen Formel entspricht. Das Salz läßt sich nur mit salpetersäurehaltigem Wasser auswaschen, weil es mit reinem Wasser eine nur schwer sich absetzende Suspension bildet.

Wird $Na_2Mo_{16}O_{49} \cdot 9H_2O$ mit einer Lösung von 1 Mol Na_2CO_3 behandelt, so wird dieses zersetzt, und es entsteht eine wenig lösliche Verbindung der Zusammensetzung $Na_2Mo_8O_{25} \cdot 4H_2O$, die Ullik nach ihrer Bildungsweise als ein neutrales Salz $2Na_2O \cdot (MoO_3)_{16} \cdot 8H_2O$ betrachtet; dies wäre demnach — ohne Rücksicht auf den Wassergehalt — eine polymere Form des Natrium-8-molybdats, und das besprochene 16-Molybdat muß als ein saures Salz betrachtet werden. Ein einfacher Zusammenhang dieser Verbindung, deren Typus durch die Existenz eines analog zusammengesetzten Magnesiumsalzes gesichert erscheint, mit den 12-Molybdänsäureaquaten ist nicht erkennbar.

Kaliumsalze. Die Darstellung der sehr sauren Molybdate des Kaliums bereitet gewisse Schwierigkeiten, weil sich dabei häufig das sehr wenig lösliche Kaliumtrimolybdat abscheidet; dies mag der Grund sein, daß diese Kaliumsalze weniger ausführlich untersucht sind als die Natriumsalze.

Kaliummetamolybdat, Kaliumtetramolybdat $K_2Mo_4O_{13} \cdot 7H_2O$ (normales Kalium-12-Molybdänsäureaquat $K_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 18H_2O$) ist in fester Form erst neuerdings isoliert worden*). Eine Lösung davon stellte Rosenheim[226]) her durch Behandlung von 1 Mol K_2CO_3 mit 4 Molen MoO_3 ohne erhebliche Erwärmung, weil sonst sofort $K_2O \cdot 3MoO_3$ entsteht. Auch Wempe[397]) erhielt stets nur Trimolybdat, als er Kaliumcarbonat mit MoO_3 absättigte oder Kaliummolybdatlösung mit berechneten Mengen Salzsäure ($1K_2MoO_4 + 1{,}5HCl$) behandelte. Dagegen konnten Rosenheim und Felix[404]) das Salz als schweren mikrokristallinischen Niederschlag durchsichtiger Prismen gewinnen, als sie eine Lösung von Natriumoktomolybdat mit Kaliumchlorid einige Minuten erhitzten. Bei 120° beträgt der Wasserverlust 6 Mole (18 Mole der verdreifachten Formel), was der angegebenen Konstitutionsformel genau entspricht; es ist in kaltem Wasser wenig löslich und zersetzt sich mit siedendem unter Abscheidung von Kaliumtrimolybdat.

Kaliumoktomolybdat $K_2Mo_8O_{25} \cdot 13H_2O$, saures Kaliummetamolybdat, (saures Kalium-12-Molybdänsäureaquat $K_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 15H_2O$ nach Rosenheim und Felix[404])). Zur Darstellung dieses Salzes sind sehr verschiedene, aber grundsätzlich übereinstimmende Wege eingeschlagen worden. Ullik[85]) löste Kaliumtrimolybdat in Molybdänsäurelösung, bis eine Kristallabscheidung erfolgte, brachte diese durch Erwärmen zur Auflösung und ließ dann erkalten. Rosenheim und Felix[226, 404]) sowie Asch[278]) erhielten das Salz aus Kaliumtetramolybdatlösungen, die mit Schwefeldioxyd gesättigt waren. Wempe[397]) will es durch Doppelzersetzung heißer Lösungen von Ammoniumtetramolybdat und Kaliumsulfat erhalten haben. Durch Zusatz berechneter Mengen Salzsäure ($1{,}75HCl$ auf $1K_2MoO_4$) zu Kaliummolybdat ist dieses Salz nicht darstellbar, weil sich dabei Kaliumtrimolybdat ausscheidet, das nicht mehr in Oktomolybdat übergeht.

$K_2Mo_8O_{25} \cdot 13H_2O$ kristallisiert in kleinen, stark glänzenden Prismen, die durch Wasser zersetzt werden, indem sich ein wenig lösliches Pulver ab-

*) Einige ältere Angaben über $K_2O \cdot (MoO_3)_4$ und $K_2O \cdot (MoO_3)_5$ von Svanberg und Struve[22]) kommen nicht mehr in Betracht, weil nur unvollständige Analysen vorliegen.

scheidet. Beim Erwärmen tritt — unter Zersetzung — Wasser aus, und der Rest schmilzt unter Rotglut (Ullik[85]) u. a.). Ganz abweichend dagegen — trotz derselben analytischen Werte — beschreibt Wempe[397]) das Salz als seidenglänzende, augenscheinlich monokline Nadeln, die sich leicht in warmem Wasser lösen; da auch sein Darstellungsverfahren (Bildung von Oktomolybdat durch K_2SO_4 aus Tetramolybdat?) kaum verständlich ist, darf man bezweifeln, ob er das hier beschriebene Salz in Händen hatte.

Kaliumdekamolybdat $K_2Mo_{10}O_{31} \cdot aq$ stellten Rosenheim und Felix[401]) in zwei Hydratformen dar, deren Zusammenhang noch nicht aufgeklärt ist. Über Konstitution und Beziehungen zu den Metamolybdaten s. S. 637.

Wird eine Lösung von normalem Kaliummolybdat nach Rosenheim und Davidsohn[287]) mit der äquivalenten Menge Salzsäure (2 HCl auf 1 K_2MoO_4) längere Zeit in geschlossenem Gefäß auf 40° erwärmt, so scheidet sich schwerlösliches, mikrokristallinisches $K_2Mo_{10}O_{31} \cdot 9H_2O$ (sechsseitige Säulen) ab; eine damit bei 100° gesättigte Lösung enthält in 100 g 0,682 g $K_2Mo_{10}O_{31}$. Wenn man dagegen eine kalte konzentrierte wässerige Lösung von K_2MoO_4 mit mehr als der äquivalenten Menge HCl versetzt, so scheidet sich sofort ein anderes Hydrat $K_2Mo_{10}O_{31} \cdot 15H_2O$ in mikroskopischen sechseckigen Prismen ab; dies ist aber in kaltem Wasser leicht löslich. Erwärmt man die Lösung, so erhält man wieder das wenig lösliche 9-Hydrat; doch gelang es bisher nicht, aus diesem unmittelbar das 15-Hydrat zu erhalten. Es erscheint aber vorläufig nicht notwendig, mit Rosenheim und Felix zwischen löslichem und wenig löslichem Dekamolybdat Isomerie oder Polymerie anzunehmen. Die gefundenen Erscheinungen, die sich übrigens beim Natrium- und Ammoniumsalz genau wiederholen, sind auch erklärlich, wenn das Existenzgebiet des löslichen Hydrats bei ziemlich tiefen Temperaturen liegt und die Hydratation des wasserarmen Hydrats nur langsam stattfindet. Ähnliche Verhältnisse sind sonst mehrfach beobachtet.

Rubidiummetamolybdate sind zuerst von Ephraim und Herschfinkel[373]), dann von Wempe[397]) beschrieben worden; zwischen ihren Angaben lassen sich keinerlei Beziehungen finden; die Charakterisierung der Präparate ist mangelhaft.

Rubidiumtetramolybdat wurde, ebenso wie das Natriumsalz, in amorpher und in kristallisierter Form erhalten:

Amorphes Rubidiumtetramolybdat $Rb_2Mo_4O_{13} \cdot 4H_2O$ entsteht nach Wempe, wenn eine mit überschüssiger Molybdänsäure gekochte Rubidiumcarbonatlösung nach Filtration rasch verdunstet wird; es bildet ein amorphes weißes Pulver, das sich schon in der Kälte ziemlich leicht in Wasser löst.

Kristallisiertes Rubidiumtetramolybdat $Rb_2Mo_4O_{13}$ erhielt Wempe[397]), als er eine Rubidiumparamolybdatlösung mit der berechneten Menge Salzsäure versetzte und die Lösung auf dem Wasserbade eindampfte; es schieden sich dann kleine, glänzende, weiße Kristallschuppen der angegebenen Zusammensetzung ab, die sich in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht lösten und bei stärkerem Erhitzen zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmolzen. Da dieses Salz kein Wasser enthält, wäre seine nähere Untersuchung für die Theorie der Metamolybdate von Wichtigkeit, weil diese Verbindungen nach den neueren, oben entwickelten Anschauungen Konstitutionswasser enthalten müssen. In der Tat haben dann auch Ephraim und Herschfinkel[373]) dieses Salz nur in Form von Hydraten erhalten können:

$Rb_2Mo_4O_{13} \cdot 0{,}5H_2O$ entsteht sogleich als kristallinischer Niederschlag,

wenn man die Lösung von 1 Mol Rb_2MoO_4 mit 1 Mol MoO_3 kocht; er besteht aus mikroskopischen Nadeln. Die Mutterlauge liefert (ohne weiteres) Paramolybdat; wird sie aber tropfenweise mit Salpetersäure (von der Dichte 1,20) versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so scheidet sich reichlich ein anderes Hydrat $Rb_2Mo_4O_{13} \cdot 2{,}5H_2O$ aus, das sich in Wasser nur wenig löst.

Rubidiumoktomolybdat $Rb_2Mo_8O_{25} \cdot 4H_2O$*), saures Rubidiummetamolybdat, erhielt Wempe[397]) durch Umsetzung von Ammoniumtetramolybdatlösung mit äquivalenten Mengen Rubidiumsulfat in feinen, strahlig angeordneten Nädelchen, die wahrscheinlich monoklin sind und an der Luft langsam verwittern. Sie lösten sich wenig in kaltem, stark in heißem Wasser.

Noch säurereichere Rubidiummolybdate erhielten Ephraim und Herschfinkel[373]), als sie die Mutterlauge von $Rb_2Mo_4O_{13} \cdot 0{,}5H_2O$ mit steigenden großen Überschüssen von Salpetersäure versetzten. Es sind mehr oder weniger gelbliche Nädelchen, denen die Zusammensetzung $Rb_2O \cdot 11MoO_3 \cdot 5{,}5H_2O$, $Rb_2O \cdot 13MoO_3 \cdot 4H_2O$ und $Rb_2O \cdot 18MoO_3$ zugeschrieben wird. Ihre Individualität bleibt zu erweisen.

Cäsiummetamolybdate. Bisher ist nur normales Metamolybdat, das Cäsiumtetramolybdat bekannt geworden. Muthmann und Nagel[235]) erhielten beim Zusammenschmelzen von 1 Mol Cs_2CO_3 mit 3 Molen MoO_3 eine Schmelze, die beim Auskochen mit Wasser einen unlöslichen, undeutlich kristallisierten Rückstand von $Cs_2Mo_4O_{13}$ hinterließ; beim Eindampfen der wässerigen Lösung entstanden nicht einheitliche Kristalle, die beim Umkristallisieren quadratische Täfelchen von starker Doppelbrechung und der Zusammensetzung $Cs_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$ lieferten. Ein anderes Hydrat $Cs_2Mo_4O_{13} \cdot 3H_2O$*) stellte Wempe[397]) dar, indem er Cäsiumcarbonatlösung mit überschüssigem MoO_3 kochte und die filtrierte Lösung schnell in einzelnen Tropfen auf einer Glasplatte verdunsten ließ; es schieden sich feine Nadeln ab, die sich in kaltem und heißem Wasser leicht lösten. Nach dem Entwässern schmolz das Salz bei Rotglut zu einer tiefgelben Flüssigkeit.

Eine augenscheinlich hiervon abweichende Beobachtung teilen Ephraim und Herschfinkel[373]) mit; sie fanden, daß beim Kochen einer Lösung von 1 Mol CsOH mit 2 Molen MoO_3 — ganz ähnlich wie beim Rubidium — dieses nicht ganz gelöst wird; es bildet sich vielmehr ein wenig lösliches Salz ohne deutliche Kristallform, dessen Zusammensetzung als $Cs_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 3H_2O$ angegeben wird (siehe dagegen oben die analog gebildete Rubidiumverbindung). Wenn man dieses saure Cäsiummolybdat lange mit Salpetersäure von der Dichte 1,20 kocht, so entsteht ein gelber amorpher Stoff, dem die Formel $Cs_2O \cdot 16MoO_3 \cdot 8H_2O$ zugeschrieben wird. Eine Bestätigung dieser Angaben bleibt abzuwarten.

Ammoniumsalze. Die allgemeinen Bemerkungen zu den gewöhnlichen Ammoniummolybdaten (S. 607) haben auch hier Gültigkeit; insbesondere ist nochmals zu betonen, daß die von Klason[264]) untersuchten Salze, abweichend von dessen Auffassung, in der hier allgemein benutzten Formulierung beschrieben sind.

Ammoniummetamolybat, Ammoniumtetramolybdat $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$ (Ammonium-12-Molybdänsäureaquat $(NH_4)_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 3H_2O$ nach Ro-

*) Analyse unvollständig.

senheim und Felix[404]); $3NH_3 \cdot 6MoO_3 \cdot 5H_2O$ nach Klason[264])). Ein von Berlin[26]) als $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$ formuliertes, nur durch MoO_3-Bestimmung charakterisiertes Salz (Nadeln) scheint Trimolybdat gewesen zu sein. Nicht sicher ist auch die Natur des Produktes, das zuerst Westphal[207]), später Rosenheim[226]) und Asch[278]) durch tagelanges Erhitzen von Ammoniumparamolybdat auf 140° bis 150° darstellten und als Ammoniumtetramolybdat bezeichneten, und das Westphal auch durch Kochen von Paramolybdatlösung oder durch Erhitzen im Rohr auf 150° bis 200° (in prismatischen Nadeln) erhielt; es hat die Zusammensetzung $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ und ist in Wasser unlöslich, kann demnach kein Metamolybdat sein, da diese als wesentlichen Bestandteil Wasser enthalten.

Das den übrigen Metamolybdaten entsprechende Ammoniumsalz scheint zuerst Westphal[207]) in Händen gehabt zu haben (mit $2{,}5H_2O$). Klason[264]) hat es dargestellt, indem er eine gekühlte Ammoniumparamolybdatlösung mit der berechneten Menge Chlorwasserstoffsäure versetzte; nach etwa 12 Stunden beginnt die Kristallisation, die sehr lange andauert. Wempe[397]) und Westphal[207]) arbeiteten ähnlich — aber mit warmen Lösungen —, jener unter Verwendung von 100 g Paramolybdat auf 600 ccm Wasser und 5,47 ccm n-HCl. Junius[315]) erhielt bei Elektrolyse von 60 g Ammoniumparamolybdat in 350 ccm Wasser bei 4 Amp. mit Diaphragma innerhalb 40 Minuten eine an MoO_3 angereicherte Anodenflüssigkeit, aus der sich „prächtige Würfel" von $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2{,}5H_2O$ abschieden.

$(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$ bildet glänzende, klare, gut entwickelte Prismen die Wempe für triklin hält; nach diesem erhält man aus konzentrierteren Lösungen das Salz in kleinen Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, besser in warmem Wasser, und zwar lösen nach Wempe[397]):

100 g Wasser bei	15°	18°	32°	
	3,5200	3,6711	4,5961	g $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot 2H_2O$
Dichte d. gesätt. Lösung:	1,03	1,04	1,05	

Beim Auflösen in heißem Wasser tritt teilweise Zersetzung ein[264]).

Die von Klason benutzte Formel $3NH_3 \cdot 6MoO_3 \cdot 5H_2O$ entspricht $(NH_4)_2Mo_4O_{13} \cdot {}^7/_3 H_2O$; seine Analysen stimmen in der Tat aber besser auf die letzte Formel mit $2H_2O$; auch seine Angabe, daß das Salz über P_2O_5 „fast 2 Mole Wasser" verliert, würde hiermit in Einklang sein, wenn man die Wasserabgabe zu 1 Mol annimmt (${}^2/_5$ des gesamten Wassers entsprechen ${}^6/_5$ Molen H_2O).

Ammoniumhexamolybdat $(NH_4)_2Mo_6O_{19} \cdot 5H_2O$ ist bisher nur von Klason[264]) erhalten worden, der es als $(NH_4)H_5Mo_3O_{12}$ formulierte. Er stellte es dar durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu einer verdünnten gekühlten Ammoniumparamolybdatlösung. Das Salz scheidet sich sofort in feinen Nadeln ab; es löst sich nur wenig in kaltem, leicht — aber unter teilweiser Zersetzung — in heißem Wasser. Das Anhydrid dieser Verbindung, $NH_3 \cdot 3MoO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O = (NH_4)_2O \cdot 6MoO_3$, liegt nach Klason in der „käuflichen Molybdänsäure" vor, die vermutlich durch Übersättigung der Parasalzlösung mit Salpetersäure, Eindampfen und Auslaugen des Rückstandes dargestellt wird. Eine neue Untersuchung dieses Salzes wäre erwünscht, weil der Typus des Hexamolybdats sonst kaum vorkommt.

Ammoniumoktomolybdat $(NH_4)_2Mo_8O_{25} \cdot aq$, saures Ammoniummetamolybdat (saures Ammonium-12-Molybdänsäureaquat $(NH_4)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot aq$

nach Rosenheim und Felix). Der Wassergehalt dieser mehrfach dargestellten Verbindung wird von den Autoren ganz verschieden angegeben, ohne daß aus den unzureichenden Beschreibungen zu ersehen wäre, ob verschiedene Hydrate vorlagen oder nicht. Rosenheim[226, 292]) erhielt das Salz $(NH_4)_2Mo_8O_{25} \cdot 13H_2O$ in glänzenden prismatischen Nadeln durch Behandlung einer Suspension des oben erwähnten unlöslichen Ammoniumtetramolybdats mit Schwefeldioxyd. Später stellte Mylius[293]) durch Behandlung von Ammoniumparamolybdatlösungen mit bestimmten Mengen HCl, HNO_3 oder H_2SO_4 die Verbindung $(NH_4)_2Mo_8O_{25} \cdot 11H_2O$ in farblosen kleinen Nadeln her, während Rosenheim und Felix[404]) bei augenscheinlich ganz ähnlicher Arbeitsweise ein Hydrat $(NH_4)_2Mo_8O_{25} \cdot 16H_2O = (NH_4)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 20H_2O$ erhielten, das nicht weiter beschrieben wird. Mylius gibt an, daß das von ihm untersuchte Salz stark sauer reagiert und sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löst; die Lösung fällt Eiweiß und scheidet gegen 60° langsam eine unlösliche, wasserärmere Form ab. Diese ist vielleicht identisch mit dem Hydrat $(NH_4)_2Mo_8O_{25} \cdot 7H_2O$, das Klason[264]) beim Abkühlen einer mit Ammoniumchlorid versetzten warmen Lösung von Ammoniumdekamolybdat in glänzenden, besenförmig angeordneten Prismen erhielt und das er als $3NH_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O$ formulierte.

Ammoniumdekamolybdat tritt ebenso wie die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze in einer wasserreichen, löslichen und in einer wasserarmen, wenig löslichen Form auf. Das leicht lösliche Ammoniumdekamolybdat hat nach Klason[264]) die Zusammensetzung $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31} \cdot 12H_2O$ (oder in dessen Formulierung $3NH_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 12H_2O + 3MoO_3 \cdot 8H_2O$); er erhielt es, als er zu Ammoniumparamolybdatlösungen die äquivalente Menge n-Salzsäure oder auch einen Überschuß zusetzte, als weißen Niederschlag mikroskopischer sechseckiger Prismen. In derselben Form erhielten es auch Rosenheim und Felix[404]) bei gleicher Arbeitsweise, fanden aber die stark abweichende Zusammensetzung $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31} \cdot 19H_2O$ (s. unten). Beim Eintragen in heißes Wasser löst sich das Salz schnell auf und kristallisiert aus dieser Lösung wieder aus, wenn sie in der Kälte verdunstet wird (Klason). Wird aber eine größere Menge des Salzes mit Wasser erwärmt, so geht es allmählich in das wasserärmere $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31} \cdot 3H_2O$ über; dies bildet sich auch, wenn man eine mit der äquivalenten Menge HCl versetzte Lösung des normalen Molybdats in geschlossenem Gefäß auf 40° erwärmt, und gleichfalls beim Entwässern des wasserreichen Hydrats über P_2O_5; es kristallisiert auch in sechsseitigen Prismen. Die erwähnte Umwandlung haben Rosenheim und Felix genauer verfolgt, indem sie die Löslichkeit von $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31} \cdot 19H_2O$ bei 25° nach längerer Rührdauer bestimmten:

Nach	6	Stunden	enthielten	100 g	Lösung	6,01 g	$(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}$	(25°)
„	16	„	„	„	„	2,30 „	„	
„	20	„	„	„	„	0,33 „	„	
„	30	„	„	„	„	0,33 „	„	
„	40	„	„	„	„	0,38 „	„	

Die Analyse des nach 20 Stunden entstandenen Bodenkörpers bestätigte, daß das 19-Hydrat völlig in 3-Hydrat übergegangen war; dies folgt auch aus der Löslichkeit, welche an einem anderweitig hergestellten 3-Hydrat bei 100° 0,447 g $(NH_4)_2Mo_{10}O_{31}$ in 100 g Lösung betrug.

Diese schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur verlaufende Ent-

wässerung liefert nun die Erklärung dafür, daß Rosenheim und Felix beim „löslichen" Dekamolybdat einen wesentlich anderen Wassergehalt fanden als Klason: jene arbeiten mit Eiskühlung, dieser (soweit ersichtlich) bei Zimmertemperatur; 19-Hydrat und 3-Hydrat werden als sechseckige Prismen beschrieben, sind also wohl äußerlich kaum zu unterscheiden; demnach liegt die Annahme nahe, daß Klason ein bereits z. T. in 3-Hydrat verwandeltes Präparat unter Händen hatte.

Guanidiniummetamolybdat $(CN_3H_6)_2Mo_4O_{13} \cdot H_2O$ (Guanidinium-12-Molybdänsäureaquat $(CN_3H_6)_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$) stellten Rosenheim und Felix[404]) durch Zusatz von Guadiniumchloridlösung zu einer Lösung von Natriumoktomolybdat dar, wobei es als unlöslicher weißer Niederschlag sich abscheidet. Die lufttrockene Verbindung erleidet bei 120° keinen Gewichtsverlust, enthält demnach kein „Kristallwasser" ganz ebenso wie das analoge Guanidiniummetawolframat, das auch nur Konstitutionswasser enthält.

Magnesiumsalze. Das normale Tetramolybdat des Magnesiums konnte Wempe[397]) durch Kochen von Magnesiumcarbonat mit überschüssiger Molybdänsäure nicht erhalten; es entstand vielmehr normales Magnesiummolybdathydrat.

Magnesiumoktomolybdat $MgMo_8O_{25} \cdot 20H_2O$ erhielt Ullik[85]) aus Lösungen, die auf 1 Mol $MgMoO_4$ 1,75 Mole HCl enthielten, ganz ähnlich wie das entsprechende Natriumsalz. Auch Wempe[397]) stellte es so dar*) und außerdem durch Doppelzersetzung von Ammoniumtetramolybdat mit Magnesiumsulfat. Das Salz kristallisiert in glasglänzenden, sehr dünnen Prismen, die nach Messungen von v. Zepharovich[90]) wahrscheinlich triklin sind. Es verliert an der Luft einen Teil seines Wassers, bleibt dabei aber glänzend. Nach völliger Entwässerung schmilzt es unter Zersetzung schon bei Rotglut. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und zeigt im übrigen die charakteristischen Eigenschaften der Oktomolybdate.

Magnesium-16-molybdat $MgMo_{16}O_{49} \cdot 30H_2O$ entsteht — ähnlich wie das analoge Natriumsalz — nach Ullik[92]), wenn man eine Lösung von 1 Mol $MgMoO_4$ mit mehr als 1,75 Molen HNO_3 versetzt und ruhig stehen läßt. Hierbei scheidet sich ein aus mikroskopischen Kristallen bestehender weißer Absatz aus, der sich in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löst. Das Salz verliert das Wasser bei schwachem Erwärmen und schmilzt unter Zersetzung bei schwacher Glut.

Calciumsalze. Glasiges Calciummetamolybdat $CaMo_4O_{13} \cdot 9H_2O$ hat Ullik[85]) aus $CaCO_3$-Suspension und MoO_3 ganz wie das entsprechende Natriumsalz hergestellt, dem es auch sonst in allen Eigenschaften ähnelt. Ein kristallisiertes Tetramolybdat des Calciums ist bisher nicht erhalten worden.

Calciumoktomolybdat $CaMo_8O_{25} \cdot 18H_2O$, saures Calciummetamolybdat (saures Calcium-12-Molybdänsäureaquat $\left(\frac{Ca}{2}\right)_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ nach Rosenheim und Felix). Zur Darstellung dieser Verbindung löste Ullik[85]) normales gefälltes Calciummolybdat in der berechneten Menge Chlorwasserstoffsäure (1,75 HCl auf 1 $CaMoO_4$) und ließ die Lösung freiwillig verdampfen; genau so verfuhren später Rosenheim und Felix[404]). $CaMo_8O_{25} \cdot 18H_2O$ kristallisiert in kleinen, glasglänzenden, schiefen Prismen, die den Kristallen der übrigen Oktomolybdate sehr ähnlich sind. Sie geben

*) Er gibt $21H_2O$ an.

beim Erhitzen unter Zersetzung Wasser ab, und der Rückstand beginnt bei Rotglut zu schmelzen. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, wird jedoch leicht von heißem Wasser aufgenommen.

Wempe[397]) erhielt eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung — $CaMo_8O_{25} \cdot 17H_2O$ — in amorpher Form durch Umsetzung von äquivalenten Mengen Natriumtetramolybdat und Calciumchlorid; dieser Stoff zersetzte sich allmählich, war in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser wenig löslich. Ein ganz anderes Ergebnis dagegen erhielt Wempe, wenn er anstatt des Natriumtetramolybdates das entsprechende Ammoniumsalz mit Calciumchlorid umsetzte: er bekam dann aus der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung kleine, glasglänzende (monokline oder trikline) Prismen der Zusammensetzung $CaMo_{12}O_{37} \cdot 23H_2O$; dieses Salz verwittert allmählich an der Luft, löst sich in Wasser in der Kälte sehr wenig, in der Hitze leicht und klar. Ein solcher Typus von Molybdaten ist sonst kaum bekannt.

Strontiumsalze. Wempe[397]) gibt an, durch Umsetzung von Ammoniumtetramolybdatlösung mit Strontiumchlorid ein Strontiumoktomolybdat $SrMo_8O_{25} \cdot 7H_2O$ erhalten zu haben, das in kleinen, glänzenden Nadeln (monoklinen oder triklinen Prismen) kristallisiert. Die Analysenwerte stimmen nun aber mit der — von ihm selbst berechneten — Formel $SrO \cdot 10MoO_3 \cdot 12H_2O$, so daß nicht ersichtlich ist, woher die Formel für das Oktomolybdat stammt. (Vgl. hierzu auch die letzte Bemerkung bei Bariumoktomolybdat S. 649.)

Bariumsalze. Bariummetamolybdat, Bariumtetramolybdat $BaMo_4O_{13} \cdot 5H_2O$ (normales Barium-12-Molybdänsäureaquat $Ba_3H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 12H_2O$) erhielten Rosenheim und Felix[404]) durch Doppelzersetzung einer Natriumoktomolybdatlösung mit Bariumchlorid und Erwärmen der klaren Lösung als schweren, mikrokristallinischen Niederschlag; es entsteht auch bei Behandlung von Bariumoktomolybdat mit warmem Wasser, wie bereits Ullik[85]) beobachtete. Bei 120° verliert es 12 Mole Wasser, was der oben angegebenen Konstitutionsformel entspricht. Wempe[397]) erhielt ein anderes Hydrat $BaMo_4O_{13} \cdot 3{,}5H_2O$ als amorphes Pulver bei Doppelzersetzung von Natriumtetramolybdatlösung mit Bariumchlorid.

Bariumoktomolybdat $BaMo_8O_{25} \cdot 18H_2O$, saures Bariummetamolybdat (saures Barium-12-molybdänsäureaquat $\left(\frac{Ba}{2}\right)_3 H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ nach Rosenheim und Felix[404])). Zur Darstellung dieses Salzes sind mehrere Verfahren angegeben: Ullik[85]) erhielt es, als er eine warme Lösung von gelbem Molybdänsäure-2-Hydrat solange mit Bariumcarbonat versetzte, als sich dies löste, und dann die filtrierte Lösung verdunsten ließ; es kann auch erhalten werden durch Zusatz von Bariumchlorid zu einer Molybdänsäurelösung bis Fällung eintritt, ist dann aber nicht ganz frei von $BaCl_2$. Ferner stellte Ullik es dar durch Doppelzersetzung einer konzentrierten Natriumoktomolybdatlösung mit Bariumchlorid. Rosenheim und Felix[404]) erhielten die Verbindung, als sie eine Suspension von 1 Mol $BaMoO_4$ in Wasser mit 1,75 Molen HCl behandelten und die Lösung bei Zimmertemperatur kristallisieren ließen. Das Salz bildet glasglänzende, schiefe Prismen, die beim Erwärmen (unter Zersetzung) Wasser verlieren; der Rückstand beginnt bei dunkler Rotglut zu schmelzen. Das Salz löst sich in kaltem Wasser wenig und wird von warmem Wasser — unter Bildung von Bariumtetramolybdat — zersetzt (Ullik). Trotzdem dieses Salz in kristallisierter Form sich in

Wasser nur wenig löst, erhält man doch aus verdünnten Oktomolybdatlösungen mit Ba^{++} keinen unlöslichen Niederschlag, wodurch diese Reihe von Polymolybdaten gegenüber den anderen charakterisiert ist.

Im Gegensatz zu diesen Angaben will Wempe[397]) durch Umsetzung von Ammoniumtetramolybdat mit Bariumchlorid ein Bariumoktomolybdat $BaMo_8O_{25} \cdot 15H_2O$ als weißes amorphes Pulver erhalten haben, das in kaltem und heißem Wasser löslich ist. Es ist nicht einzusehen, wie bei dieser Reaktion die Umwandlung von Tetramolybdat in Oktomolybdat zustande kommt, da Rosenheim und Felix[404]), wie oben angegeben, umgekehrt die Bildung von Bariumtetramolybdat aus Natriumoktomolybdat und Ba^{++} festgestellt haben.

Bariumenneamolybdat $BaMo_9O_{28} \cdot 4H_2O$ bildet sich nach Svanberg und Struve[22]) beim Behandeln von Bariummolybdat mit verdünnter Salpetersäure in kleinen, sechsseitigen, zugespitzten Prismen, die in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslich sind. Die Analyse bezieht sich auf ein bei 100° getrocknetes Salz. Da 9-Molybdate sonst kaum beschrieben sind, so liegt die Vermutung nahe, daß Svanberg und Struve ein (vielleicht verunreinigtes?) 10-Molybdat in Händen hatten.

Zinkmetamolybdat $ZnMo_4O_{13} \cdot 8H_2O$ erhielt Ullik[85]) in glasiger Form genau wie das entsprechende Calciumsalz und von sehr ähnlichen Eigenschaften.

Zinkoktomolybdat $ZnMo_8O_{25} \cdot 15H_2O$ stellte Wempe[397]) dar durch Doppelzersetzung von äquivalenten Mengen Ammoniumtetramolybdat mit Zinksulfat. Aus dem Lösungsgemisch kristallisieren glasglänzende, durchsichtige, leicht milchig getrübte Kristalle, die in Form und Eigenschaften dem entsprechenden Magnesiumsalz gleichen.

Cadmiummetamolybdate sind nicht näher untersucht. Nur Wempe[397]) gibt an, durch Umsetzung von Ammoniumtetramolybdat mit Cadmiumsulfat ein staubfeines Salz erhalten zu haben, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel $CdMo_8O_{25} \cdot 7H_2O$ entsprach; es zersetzt sich mit Wasser.

Thallometamolybdat $Tl^{I}Mo_4O_{13} \cdot H_2O$ erhält man nach Wempe[397]) durch Doppelzersetzung von Ammoniumtetramolybdat mit Thallosulfatlösung als ein gelbgefärbtes, sonst nicht näher charakterisiertes Salz.

Die Versuche, ein analoges Silbertetramolybdat herzustellen, führten Wempe nicht zu einheitlichen Substanzen.

Substitutionsprodukte der Molybdänsäure.

Der weniger saure Charakter von Molybdäntrioxyd im Vergleich mit CrO_3 und SO_3 tritt auch darin zutage, daß in diesen der Ersatz des Sauerstoffs durch Halogene schwieriger erfolgt und weniger beständige Verbindungen liefert als bei jenem. Die große Gruppe der Halogenverbindungen von Mo^{VI}, die man als Substitutionsprodukte von $MoO_2(OH)_2$ betrachten kann, ist bereits oben (S. 548 ff.) besprochen worden. Es bleiben hier nur noch einige wenige, schlecht charakterisierte Stoffe zu erwähnen, die sich von MoO_3 durch Ersatz des Sauerstoffs durch Reste des Ammoniaks und der Amine ableiten. Weitere Substitutionsprodukte der Molybdänsäure sind zurzeit nicht bekannt.

Molybdänsäureamid und Amidomolybdänsäure. Durch Behandlung von MoO_2Cl_2 mit Ammoniakgas hofften Smith und Lenher[185]) zum normalen Amid der Molybdänsäure zu kommen; sie erhielten jedoch schwarze

Produkte*), deren Zusammensetzung nach Temperatur und Reaktionsdauer stark wechselte und die sie als Zersetzungsprodukte eines primär gebildeten Molybdänsäureamides betrachteten. Später mäßigten Smith und Fleck[199]) die Reaktion, indem sie eine Chloroformlösung von MoO_2Cl_2 mit gasförmigem oder wässerigem Ammoniak behandelten. Hierbei entstanden schwarze amorphe Produkte, die alsbald bräunlichrot wurden und dann ungefähr die Zusammensetzung $MoO_2(OH)(NH_2)$ zeigten. Ganz analog verlief die Reaktion in Chloroformlösung zwischen MoO_2Cl_2 und Äthylamin; ein zuerst entstehender schwarzer Niederschlag wird nach Tagen weiß und beim Trocknen an der Luft rötlichbraun; er entspricht dann ungefähr der Formel $MoO_2(OH)(NHC_2H_5) \cdot {}^1/_2H_2O$; er ist unlöslich in Chloroform, Alkohol, Äther, löslich in Wasser. Smith und Fleck nehmen an, daß bei diesen Reaktionen zuerst normales Amid oder Äthylamid der Molybdänsäure gebildet werde, das dann leicht in Amidomolybdänsäure oder Äthylamidomolybdänsäure übergehe. Die unzureichenden analytischen Angaben und der Charakter der Produkte lassen diese Auffassung jedoch recht zweifelhaft erscheinen.

Amido- und Imidomolybdate. Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf trockenes MoO_3 in geschlossenem Rohr bildet sich, wie zuerst Braun[299]), später Jacobsohn[334]) beobachteten, eine weiße, amorphe, ziemlich beständige Verbindung der Zusammensetzung $MoO_3 \cdot 3NH_3$, die als Ammoniumimidomolybdat $NH:MoO(ONH_4)_2$ zu betrachten ist. Sie entsteht auch aus MoO_2Cl_2 und flüssigem Ammoniak. Wird sie mit Lösungen von Quecksilberjodid oder Silberjodid in flüssigem Ammoniak behandelt, so tritt eine Umsetzung in dem Sinne ein, daß ein Teil des Ammoniums durch das betreffende Metall ersetzt wird; es konnten aber keine einheitlichen Stoffe erhalten werden. Ganz ähnlich verhält sich auch Bleijodid, bei dem jedoch in einem Falle ein Produkt gewonnen werden konnte, das einer rationellen Formel — $[NH:MoO(ONH_4)O]_2Pb$ — entsprach. Die Auffassung des $MoO_3 \cdot 3NH_3$ als imidomolybdänsaures Ammonium wird dadurch gestützt, daß bei der Einwirkung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf MoO_3 ein Produkt der Formel MoO_3NK_3 (weiße, schmelzbare, sehr hygroskopische Masse) entsteht, welches als $KN:MoO(OK)_2$ formuliert werden kann, also dem Ammoniumsalz ganz analog wäre. Es ist nicht gelungen, strengere Beweise für die Natur dieser Stoffe zu erbringen (Jacobsohn[334])).

Heteropolymolybdate, Verbindungen von Molybdäntrioxyd mit schwach basischen Oxyden und mit Säuren. Mit den schwach basischen Oxyden, die unter Umständen auch als schwache Säuren wirken können, vermag die Molybdänsäure nicht mehr einfache Salze zu bilden; sie vereinigt sich mit ihnen vielmehr zu Heteropolysäuren, deren Neutralteil sie bildet. Meistens sind allerdings nur die Salze dieser Heteropolysäuren beständig. Dies Verhalten findet sich z. B. gegenüber Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Co_2O_3, CeO_2, ZrO_2, ThO_2, NiO; es ist jedoch nicht auf diese amphoteren Oxyde beschränkt, sondern äußert sich auch gegen zahlreiche rein saure Oxyde, wie etwa TiO_2, SiO_2, SO_2, SeO_2, J_2O_5, J_2O_7, P_2O_5, B_2O_3, sowie gegen organische Säuren, wie Weinsäure und Oxalsäure. Die Heteropolysäuren und ihre Salze sind sehr zahlreich und mannigfaltig; ihre Eigenschaften weichen von denen der Isopolymolybdate erheblich ab, zeigen aber untereinander und mit anderen

*) Siehe bei Nitrid S. 668.

Heteropolysäuren so viele Analogien, daß es zweckmäßig erscheint, alle diese Verbindungen in einem besonderen Kapitel zu behandeln, das den Schluß dieses Bandes bildet.

Molybdäntrisulfid und Sulfomolybdate.

Molybdäntrisulfid hat, ganz analog dem Molybdäntrioxyd, ausgesprochen saure Eigenschaften; es bildet daher mit basischen Sulfiden Salze: die Sulfomolybdate, von denen mehrere Typen bekannt sind. Diese kann man entstanden betrachten durch Ersatz des Sauerstoffs der gewöhnlichen Molybdate durch Schwefel. Nach dieser Auffassung sind auch Molybdate zu erwarten, in denen nur ein Teil des Sauerstoffs durch Schwefel vertreten wird, und in der Tat sind verschiedene solche Verbindungen, die Oxysulfomolybdate, dargestellt worden. Die diesen Verbindungen entsprechenden freien Säuren — Sulfomolybdänsäure und die Oxysulfomolybdänsäuren — konnten im freien Zustand nicht erhalten werden. — Von Interesse ist es, daß Molybdäntrisulfid sich mit Sulfoarsenaten zu den komplexen „Sulfomolybdänsäuresulfoarsenaten" vereinigt, von denen Weinland und Sommer[229]) eine Anzahl untersucht haben.

Molybdäntrisulfid MoS_3 entsteht nach Berzelius[8]) bei Zersetzung von Sulfomolybdaten durch Säuren. Dieses Verfahren ist zur Darstellung geeignet; die dafür erforderlichen Sulfomolybdatlösungen erhält man durch Sättigen von Alkalimolybdatlösungen mit Schwefelwasserstoff, weniger zweckmäßig durch Auflösen von MoO_3 oder Molybdaten in Alkali- oder Ammoniumsulfiden, weil in diesem Falle leicht freier Schwefel sich beimischt; ihre Zersetzung durch Säuren (HCl, H_2SO_4) erfolgt zweckmäßig in der Hitze, weil dann das Produkt besser filtrierbar ausfällt. Nach Weinland und Sommer[229]) ist es für die Herstellung eines reinen Molybdäntrisulfides (mit richtigem Schwefelgehalt) notwendig, von der Lösung eines reinen Sulfomolybdates auszugehen. — Die Ausfällung des Molybdäns als MoS_3 durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen von MoO_3 erfolgt in der Kälte nur unvollständig; sie wird durch Erwärmung befördert, und wenn die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung in geschlossenem Gefäß auf 100° längere Zeit erhitzt wird, so wird bei geeigneten Säureverhältnissen das Molybdän quantitativ als MoS_3 abgeschieden. Auch hier kann möglicherweise dem Produkt freier Schwefel oder MoS_2 beigemischt sein. Dieses Verhalten ist für die Analyse von Wichtigkeit, weil es die Trennung des Molybdäns von den Metallen ermöglicht, deren Sulfide in Säuren löslich sind.

MoS_3 ist ein schwarzbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz erscheint; er löst sich nur in der Hitze in Alkalihydroxyden, leichter in Alkalisulfiden und -hydrosulfiden. Beim Erhitzen unter Ausschluß von Luft geht MoS_3 in MoS_2 über (Berzelius[8])).

Die Kolloidlösung von MoS_3 ist bereits von Berzelius beobachtet, dann von Winssinger[149]) näher beschrieben worden. (Siehe auch S. 700.)

Sulfooxymolybdate. Die ersten Vertreter dieser Klasse von Verbindungen sind von Debray[55]) und Bodenstab[61]) erhalten worden; ihre eingehendere Untersuchung erfolgte durch Krüss[129]), der folgende Typen darstellen konnte:

$$R_2MoO_3S \qquad R_2MoO_2S_2 \qquad RHMo_2O_4S_3.$$

Die beiden ersten entsprechen den normalen Molybdaten, der letzte — von dem nur saure Salze existieren — leitet sich von den Dimolybdaten ab, die

sonst aus Lösungen kaum erhalten worden sind. Im Hinblick auf diese Verbindungen liegt es nahe, die Existenz von Molybdänoxysulfiden, z. B. MoO_2S oder $MoOS_2$, zu vermuten, die ihnen zugrunde liegen und daraus durch Säuren abgeschieden werden könnten; entsprechende Versuche haben bislang aber keine Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Annahme geliefert.

Die Darstellung der Sulfooxymolybdate erfolgt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder löslichen Sulfiden auf Molybdatlösungen, in der Kälte bilden sich dabei die beiden ersten, in der Wärme der letzte Typus; es müssen jedoch in allen Fällen ziemlich eng begrenzte Versuchsbedingungen eingehalten werden, damit einheitliche Verbindungen entstehen. Die Sulfooxymolybdate sind gelb gefärbt und liefern goldgelbe Lösungen, die den blauen und violetten Teil des Spektrums absorbieren, sonst aber keine Absorptionsstreifen zeigen. Die chemischen Reaktionen der verschiedenen Typen weisen bemerkenswerte Unterschiede auf, die aber noch nicht so ausführlich untersucht sind, daß man sie als charakteristische Merkmale der einzelnen Klassen bezeichnen dürfte.

Sulfotrioxymolybdate. Von diesem schwefelärmsten Verbindungstypus ist bisher nur das Natriumsalz bekannt. Na_2MoO_3S stellt man nach Krüss[129]) dar, indem man 5 g MoO_3 und 1,227 g Na_2CO_3 zu $Na_2Mo_3O_{10}$ verschmilzt, dieses, fein gepulvert, in der gerade zureichenden Menge NaSH-Lösung bei 20 bis 30° löst und die Flüssigkeit mit 250 ccm Alkohol versetzt. Es fällt dann ein rotes Öl aus (das kein einheitliches Produkt liefert), und die verbleibende goldgelbe Flüssigkeit scheidet einen feinkristallinischen Niederschlag ab, der nach Trocknen bei 100° die angegebene Zusammensetzung hat. Trockenes Na_2MoO_3S ist blaßgelb, ziemlich hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und gibt mit Essigsäure eine grüne, mit konzentrierter Schwefelsäure sofort eine blaue Lösung, die beim Erwärmen grün wird. Die wässerige (goldgelbe) Lösung liefert mit $Ba^{\cdot\cdot}$ gelben, körnigen, mit $Zn^{\cdot\cdot}$ gelblichweißen, mit $Cu^{\cdot\cdot}$ gelbgrünen Niederschlag, die wahrscheinlich Salze $R^{II}MoO_3S$ sind.

Disulfodioxymolybdate. Von dieser Verbindungsform sind Kalium- und Ammoniumsalz bekannt, während das Natriumsalz nicht zu erhalten war.

$K_2MoO_2S_2$ wird nach Krüss[129]) dargestellt, indem man 5 g MoO_3 und 1,6 g K_2CO_3 zu $K_2Mo_3O_{10}$ verschmilzt und genau so weiter verarbeitet, wie für Na_2MoO_3S beschrieben. Aus der vom rotgelben Öl abgegossenen Flüssigkeit scheiden sich goldgelbe, zu Sternen vereinigte monokline Nadeln ab, die sehr hygroskopisch sind. (Die angegebene Zusammensetzung bezieht sich auf ein bei 100° getrocknetes Salz.) Sie lösen sich mit goldgelber Farbe in Wasser, die Lösung wird durch Essigsäure rotgelb und gibt dann erst nach längerer Zeit MoS_3; dies wird jedoch sofort durch Salzsäure gefällt. Konzentrierte H_2SO_4 färbt die Kristalle dunkel, löst sie in der Wärme zu braungelber Flüssigkeit, die allmählich grün wird. $Pb^{\cdot\cdot}$ gibt einen gelbroten Niederschlag. Die Reaktionen mit Essigsäure und H_2SO_4 sollen für die Disulfodioxymolybdate charakteristisch sein.

Wird das bei der Darstellung von $K_2MoO_2S_2$ entstehende rote Öl mehrfach mit Alkohol ausgeschüttelt, von diesem völlig befreit und dann ein Luftstrom durchgeleitet, so kristallisieren reichlich gelbe, monokline Prismen, die nach Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $K_8Mo_4S_9O_7$ haben. Die Lösungen verhalten sich z. T. wie die des K_2MoS_4, z. T. wie $K_2MoO_2S_2$-Lösungen. Entgegen der Ansicht von Krüss[129]) scheinen nach der verwickelten Zusammensetzung hier Mischkristalle von K_2MoS_4 und $K_2MoO_2S_2$ vorzuliegen.

$(NH_4)_2MoO_2S_2$ (Zusammensetzung nach dem Trocknen im Vakuum) wurde zuerst von Debray[55]) aus kalter konzentrierter Lösung von Ammoniummolybdat durch Ammoniumhydrosulfid, später von Bodenstab[61]) durch Zersetzung des normalen Ammoniumsulfomolybdates erhalten. Zur Darstellung empfiehlt Krüss[129]) eine Lösung von 5 g Ammoniumparamolybdat in 15 ccm Wasser und 25 ccm Ammoniak (von der Dichte 0,96) bei 60° mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, wobei sich alsbald goldgelbe Nadeln abscheiden; sie besitzen nach Haushofer (bei Krüss) monoklinen Habitus. In Wasser lösen sie sich mit goldgelber Farbe, in Alkohol sind sie wenig löslich, in Äther und CS_2 unlöslich. Das feste Salz sowie seine Lösungen zersetzen sich allmählich. Die chemischen Reaktionen sind denen des Kaliumsalzes analog.

Saure Sulfooxypyromolybdate $RHMo_2O_4S_3$ bilden sich, wenn konzentrierte heiße Molybdatlösungen von Na, K, NH_4 mit den entsprechenden Hydrosulfiden und Ammoniumchlorid (zum Aussalzen) versetzt werden. Sie scheiden sich beim Erkalten als gelbe oder braune amorphe Niederschläge ab; ihre Zusammensetzung ist recht auffällig, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die Formel noch der Richtigstellung bedarf. Ihre Lösungen geben charakteristische Fällungen mit vielen Metallsalzen. So werden konzentrierte Lösungen gelb bis gelbrot gefällt durch $Li^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, (nicht durch $Mg^{\cdot\cdot}$); $Mn^{\cdot\cdot}$ liefert einen in viel Wasser löslichen rotgelben Niederschlag; gelbbraune oder rotbraune Fällungen entstehen mit $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ (Krüss[129])).

$NaHMo_2O_4S_3$ (Zusammensetzung nach Trocknen bei 100° in Stickstoff) ist in feuchtem Zustand hellgelb, nach dem Trocknen rotbraun; in Wasser leichter löslich als das Ammoniumsalz, dem es sonst sehr ähnlich ist.

$KHMo_2O_4S_3$ ist sehr leicht in Wasser löslich.

$(NH_4)HMo_2O_4S_3$ entsteht als rotbrauner Niederschlag, der nach Auswaschen und Trocknen bei 40° in harte, rotbraune Klümpchen übergeht; in Stickstoff gibt es bei 100° nur Wasser ab und hat dann die angegebene Zusammensetzung. An der Luft zersetzt es sich. Das Salz ist in Wasser etwas, in Alkohol, Äther, CS_2 nicht löslich. Verdünnte Natronlauge löst beim Erwärmen rötlichgelb und nach Zusatz von NH_4Cl entsteht dann das entsprechende Natriumsalz. Konzentrierte Laugen entziehen allen Schwefel und liefern ein olivgrünes Oxyd. Konzentrierte H_2SO_4 löst das Salz in der Wärme goldgelb; diese Lösung entwickelt SO_2 und wird dabei grün. Ammoniak löst nur zum Teil, und der verbleibende Rückstand ist vielleicht ein Oxysulfid (?); mit überschüssigem Ammoniumsulfid entsteht eine dunkelrote Lösung von $(NH_4)_2MoS_4$ (Krüss[129])).

Sulfomolybdate. Eine umfassende Charakteristik dieser Verbindungsreihe ist von Berzelius[8]) im Rahmen seiner umfangreichen Untersuchungen über Sulfosalze gegeben worden; später hat Krüss[129]) sich eingehend mit diesen Stoffen beschäftigt. Außer den normalen Salzen sind noch beschrieben saure Salze der Zusammensetzung $R^{II}S \cdot 3MoS_3$ sowie basische Verbindungen vom Typus $R^{I}_6Mo_2S_9$, die aber nur wenig vollständig untersucht sind.

Zur Darstellung der normalen Sulfomolybdate sind die folgenden Wege eingeschlagen worden:

1. In eine konzentrierte Molybdatlösung wird dauernd Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit dann eingedampft (Berzelius[8])). Hierbei tritt aber nach Krüss[129]) leicht Zersetzung unter Bildung von Oxysulfomolyb-

daten (und anderen Produkten) ein, die vermieden wird, wenn man Schwefelwasserstoff in die mit überschüssigem Alkalihydroxyd versetzte Molybdatlösung leitet. Es bildet sich dann Alkalisulfid, das die Löslichkeit des Sulfomolybdates herabsetzt, und dieses kristallisiert bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen unmittelbar aus. Auch hier ist die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen (s. unten) erforderlich, um Nebenprodukte zu vermeiden.

2. Molybdäntrisulfid wird mit Metallsulfidlösungen oder -suspensionen gekocht; die entstehende Flüssigkeit bringt man in geeigneter Weise zur Kristallisation durch Verdunsten oder Fällen mit Alkohol (Berzelius).

3. Molybdändisulfid wird mit Alkalipolysulfid (Alkalicarbonat und Schwefel) in Gegenwart von Kohle geglüht und der wässerige Auszug weiter verarbeitet (nur beim Kaliumsalz bisher benutzt). Mit Alkalisulfidlösungen bildet MoS_2 kein Sulfomolybdat (Berzelius).

4. Unlösliche Sulfomolybdate entstehen aus den löslichen durch Doppelzersetzung.

Die normalen Sulfomolybdate sind z. T. gut kristallisierbar; es bestehen Isomorphiebeziehungen zu den Sulfowolframaten. Ihre Farbe ist intensiv rot, z. T. zeigen sie einen schön grünen Oberflächenschimmer. An der Luft erleiden sie allmählich Zersetzung. Beim Erhitzen unter Luftausschluß zerfallen sie teilweise oder völlig, wobei MoS_2 und Metallpolysulfid oder — unter Abgabe von Schwefel — Metallsulfid entsteht. [Die Darstellung von K_2MoS_4 nach 3. deutet jedoch daraufhin, daß unter gewissen Bedingungen — Überschuß der Komponenten (?) — Sulfomolybdat bei hoher Temperatur bestehen kann.]

In Wasser lösen sich leicht die Sulfomolybdate der Alkalien, des Ammoniums, Magnesiums und der Erdalkalien. Die Farbe der Lösungen ist rot, bei Überschuß von MoS_3 bräunlich; sie absorbieren den kurzwelligen Teil des Spektrums vollständig, und zwar weiter nach Rot als die Sulfooxymolybdate (Krüss). Konzentrierte Lösungen sind an der Luft einigermaßen haltbar, die verdünnten erleiden, besonders bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, Oxydation unter Bildung mannigfaltiger Oxydationsprodukte. Beim Kochen der Lösung unter Luftausschluß entsteht neben verschiedenen Zersetzungsprodukten auch Persulfomolybdat (s. S. 665).

Von überschüssigen Säuren werden die Sulfomolybdatlösungen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von MoS_3 zersetzt. Bei Zusatz von wenig Säure färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und gelatiniert später; Berzelius führte dies auf die Bildung saurer Sulfomolybdate zurück; es handelt sich aber um die Entstehung von kolloidalem MoS_3, wie später Winssinger[149]) zeigte, der durch Dialyse solcher Flüssigkeiten reine Molybdäntrisulfid-Kolloidlösungen gewinnen konnte (vgl. S. 700).

Durch verschiedene Metallsalze entstehen in Sulfomolybdatlösungen Fällungen, die Berzelius als die betreffenden Metallsulfomolybdate betrachtete.

Versuche von Brand[372]) zur Darstellung einheitlicher Lithiumsulfomolybdate durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verschiedene Lithiummolybdate sind nicht von Erfolg begleitet gewesen.

Na_2MoS_4 wurde von Berzelius nach dem Verfahren 1. in kleinen, körnigen, dunkelroten Kristallen dargestellt, die äußerst hygroskopisch sind und daher nur aus sehr konzentrierten Lösungen abgeschieden werden.

K_2MoS_4 wird dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung aus 5 g K_2MoO_4, 50 ccm KOH (von der Dichte 1,44 bis 1,48) und 10 ccm Wasser, wobei es sogleich auskristallisiert (Krüss[129])), oder nach

Berzelius' Schmelzverfahren. Es bildet rote Kristalle mit grünem Flächenschimmer, rhombisch, mit dem Achsenverhältnis 0,7651 : 1 : 0,5721 (Rammelsberg, Handb. phys.-krist. Chem., S. 608), isomorph mit dem Ammoniumsalz und mit K_2WS_4, nicht aber mit K_2SO_4 und K_2MoO_4 (Retgers[174]).

Das Cäsiumsalz bildet nach Krüss schöne rote Nadeln ohne Oberflächenschimmer (vgl. auch Herschfinkel[373]).

Normales $(NH_4)_2MoS_4$ erhält man nach den angegebenen allgemeinen Verfahren 1 und 2, sowie aus MoO_3 und $(NH_4)HS$; zweckmäßig leitet man nach Krüss Schwefelwasserstoff in eine mit 50 ccm Ammoniak (von der Dichte 0,94) versetzte Lösung von 5 g Ammoniumparamolybdat in 16 ccm Wasser. Die blutroten, grünschimmernden Kristalle sind rhombisch bipyramidal, mit dem Achsenverhältnis 0,7846 : 1 : 0,5692 (Haushofer, bei Krüss[129, 130]), isomorph mit dem Kaliumsalz und mit Ammoniumsulfowolframat, nicht mit $(NH_4)_2SO_4$ (Vater[134]), Retgers[174]). Das Salz zersetzt sich bereits bei 100°, ist stark löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Als normale Sulfomolybdate von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium hat Berzelius[8]) die gummiartigen Massen beschrieben, die er beim Eintrocknen der Mutterlaugen der entsprechenden sauren Sulfomolybdate (s. unten) erhielt. Analysen dieser Produkte liegen nicht vor und fehlen auch für die zahlreichen Metallsulfomolybdate, die durch Doppelzersetzung von Alkalisulfomolybdaten mit Metallsalzen erhalten sind; deren nähere Beschreibung erübrigt sich deswegen.

Von basischen Sulfomolybdaten ist bisher nur das Kaliumsalz $K_6Mo_2S_9$ bekannt; es entsteht nach Krüss[129]) bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit 60 ccm Kalilauge (von der Dichte 1,53 bis 1,56) versetzte Lösung von 5 g Kaliummolybdat in 10 ccm Wasser*), als rötlich orangegelbes, fein kristallinisches Salz. Die mikroskopischen rechteckigen Tafeln sind nach ihrem optischen Verhalten wahrscheinlich rhombisch. Das Salz zersetzt sich allmählich an der Luft. In Wasser ist es ziemlich stark löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Die wässerige Lösung ist rötlich orange; sie zersetzt sich allmählich an der Luft. Mit $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ gibt sie keinen, mit $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ geringen, mit $Ba^{\cdot\cdot}$ deutlichen Niederschlag (hellgelb); $Mn^{\cdot\cdot}$ fällt die Lösung braungelb, $Cd^{\cdot\cdot}$ olivengrün, $UO_2^{\cdot\cdot}$ dunkelbraun. Krüss nimmt an, daß diese Niederschläge in der Zusammensetzung dem basischen Kaliumsulfomolybdat entsprechen. Analysen liegen nicht vor.

Saure Sulfomolybdate entstehen nach Berzelius[8]) durch Kochen der Sulfidlösungen von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium mit einem Überschuß von Molybdäntrisulfid; sie scheiden sich aus den Flüssigkeiten kristallisiert oder pulverig ab; ihre Mutterlaugen sollen die entsprechenden normalen Sulfomolybdate enthalten.

$MgS \cdot 3MoS_3$ bildet ein dunkelbraunes Pulver.

$CaS \cdot 3MoS_3$ kristallisiert in kurzen zinnoberroten Nadeln, die bei 100° beständig sind.

$SrS \cdot 3MoS_3$ ist dem Bariumsalz ähnlich.

$BaS \cdot 3MoS_3$ bildet brandgelbe, glänzende Kristalle, die beim Erhitzen unter Wasserverlust rot werden.

Von diesen Verbindungen scheint nur das Bariumsalz analysiert zu sein; die übrigen Formeln sind wohl nach Analogie aufgestellt.

*) Die Vorschrift unterscheidet sich von der zur Herstellung des normalen Salzes nur durch größere Konzentration des Kaliumhydroxydes.

Molybdänselenid $MoSe_3$ ist in reinem Zustand noch nicht erhalten worden. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Ammoniumparamolybdatlösung färbt diese sich dunkelbraun und gibt dann mit Säuren einen Niederschlag von braunem Molybdänselenid, dem aber stets ein anderes Produkt beigemengt ist (Uelsmann[67]). Man kann hiernach mit einiger Sicherheit annehmen, daß die den Sulfomolybdaten analogen Selenomolybdate darstellbar sein werden.

Molybdäntellurid ist nicht bekannt.

Permolybdate und verwandte Verbindungen.

In diesem Abschnitt werden zuerst die eigentlichen Permolybdate, dann die ihnen nahe verwandten fluorierten Permolybdate oder Fluoroxypermolybdate und schließlich die Persulfomolybdate behandelt. Während die beiden ersten, in enger Beziehung stehenden Gruppen sich nach der geltenden Anschauung vom sechswertigen Molybdän ableiten, ist für die Verbindungen der letzten Gruppe eine sichere Entscheidung über die Wertigkeit des Zentralatoms noch nicht möglich.

Es ist von Interesse zu erwähnen, daß durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die komplexen Molybdänsäureoxalate gelbgefärbte komplexe Permolybdänsäureoxalate entstehen, die von Mazzucchelli und Zangrilli[350, 384]) untersucht sind; auch verschiedene andere Komplexe von Permolybdänsäure mit organischen Säuren (Mazzucchelli u. Ranucci[414])) sind noch untersucht worden (vgl. das Kapitel über Heteropolysäuren).

Permolybdate.

Von Werther[72]) wurde zuerst beobachtet, daß saure Molybdatlösungen durch Wasserstoffperoxyd gelb gefärbt werden; ganz ähnlich wie auch die Titansäure, Vanadinsäure und Chromsäure durch dies Reagens intensive Farbänderungen erfahren (vgl. auch Schönn[93]) und Fairley[108])). Den ersten Versuch, die sich aus Molybdaten und Wasserstoffperoxyd bildenden Verbindungen zu isolieren, unternahm Baerwald[135]). Es gelang ihm auch, gelbe superoxydhaltige Molybdate von Ammonium, Kalium, Barium und Silber zu isolieren, die er als Additionsprodukte von Wasserstoffperoxyd an Molybdate betrachtete; seine Analysen führten aber zu höchst verwickelten Formen, die einer einfachen Deutung nicht zugänglich waren. Kurz darauf untersuchte auch Péchard[167]) die Reaktion zwischen Molybdänsäure oder Molybdaten und Wasserstoffperoxyd und beschrieb eine ganze Anzahl von Salzen, die sich alle gleichmäßig von einer ebenfalls als solchen isolierten Permolybdänsäure — $HMoO_4$ oder $H_2Mo_2O_8$, also einem Analogon der Perschwefelsäure — ableiten sollten. Péchards Ergebnisse schienen auch durch eine präparativ nicht zureichende Untersuchung von Möller[184]) bestätigt zu werden; aber alle Chemiker, die sich später auf diesem Gebiet betätigten, kamen zu wesentlich anderen Ergebnissen. Insbesondere Muthmann und Nagel[235, 236]), die Permolybdate von Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium und auch eine freie Permolybdänsäure darstellten, erklärten alle früheren Analysen derartiger Verbindungen für falsch. Sie selbst fanden für die Permolybdate, die sie Ozomolybdate nannten, sehr verschiedene Verbindungstypen, die meist den Isopolymolybdaten entsprachen, aus denen sie sich durch Ersatz von —O— durch —O—O— oder von —O—R durch —O—OR ableiten

lassen; für die freie Säure kamen sie zu der Formel H_2MoO_5; dieser entspricht jedoch keines der analysierten Salze. Auch Melikoff und Pissarjewsky[237]) konnten Péchards Ergebnisse nicht bestätigen, und Pissarjewsky[255]) sowie Brode[269]) machten durch physikochemische Untersuchungen saurer wasserstoffperoxydhaltiger Molybdatlösungen wahrscheinlich, daß in diesen die Verbindungen H_2MoO_5 und H_2MoO_6, je nach der Menge des Wasserstoffperoxyds, vorhanden sind. Es scheint, als ob Péchard seinen eigenen Ergebnissen später nicht mehr getraut hätte; wenigstens führt er in dem Artikel „Molybdän" in Moissans Traité de Chimie (IV, S. 685) die Ergebnisse anderer Forscher ganz objektiv an und stellt die vorhandenen Widersprüche fest, ohne sich in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden.

Darstellung. Für die Gewinnung der Permolybdate ist nur ein Weg bekannt: die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf saure Molybdatlösungen. Je nach der Art des angewandten Molybdats und der Konzentration des benutzten Wasserstoffperoxyds entstehen die verschiedenen Produkte; doch ist irgendwelche Gesetzmäßigkeit bisher nicht zu erkennen. Die Bildung der gelben Permolybdate kann mit Vorteil zum Nachweis des Molybdäns benutzt werden (Melikoff[402e]), Komarowsky[407e])).

Verbindungstypen. Wie bereits besprochen, kann Péchards Annahme, daß alle Permolybdate übereinstimmend die Verbindungsform $RMoO_4 = R_2Mo_2O_8$ besitzen, keineswegs zu Recht bestehen. Es zeigt sich, wenn man zunächst die festen Salze betrachtet, vielmehr eine große Mannigfaltigkeit der Typen, wie die folgende Übersicht — unter Ausschluß von Baerwalds unwahrscheinlichen Formeln — erkennen läßt*):

$R_2O : MoO_3 =$	1 : 1	(1 : 2)**	3 : 7
Säure	$H_2O \cdot MoO_4$***	$H_2O \cdot MoO_3 \cdot MoO_4$	—
Ammoniumsalze	—	$(NH_4)_2O \cdot MoO_3 \cdot MoO_4$	$3(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4$ $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_4$
Kaliumsalze	$K_2O_2 \cdot MoO_4$	$K_2O \cdot MoO_3 \cdot MoO_4$	—
Rubidiumsalze	—	—	$3Rb_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4$

$R_2O : MoO_3 =$	1 : 3	3 : 10	1 : 4
Kaliumsalze	$K_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4$	—	—
Rubidiumsalze	$Rb_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4$	$3Rb_2O \cdot 10MoO_4$	$Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot MoO_4$
Cäsiumsalze	—	$3Cs_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 3MoO_4$	$Cs_2O \cdot 4MoO_4$

*) Der Wassergehalt der Salze ist nicht berücksichtigt.

**) Péchards nie bestätigte Formeln (1 : 2) sind nur der Vollständigkeit wegen aufgenommen.

***) MoO_4 ist

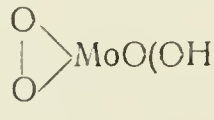
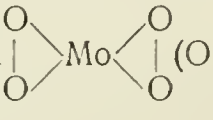
Diese Tabelle zeigt, daß nach dem Verhältnis $R_2O : MoO_3$ beurteilt, hier dieselben Haupttypen vorhanden sind, wie bei den Molybdaten; andererseits ist das Verhältnis $MoO_3 : H_2O_2$ selbst bei den einzelnen Typen durchaus wechselnd, woraus man wohl folgern kann, daß eine systematische Untersuchung hier noch verschiedene Verbindungsformen zutage fördern würde.

Etwas einfacher scheinen die Verhältnisse in Lösungen zu liegen. Pissarjewskys und Brodes Untersuchungen deuten übereinstimmend auf die Existenz von H_2MoO_5 und H_2MoO_6 in sauren Lösungen; allerdings darf

man aus den bekannten Tatsachen nicht folgern wollen, daß andere Permolybdattypen in Lösung ausgeschlossen sind.

Eigenschaften der Permolybdate. Die festen Salze sind meist gelb oder orange, gelegentlich auch rot gefärbt, vielfach gut kristallisiert, zum Teil aber auch amorph. Ihre Beständigkeit scheint mit der Stärke der Basis zuzunehmen (dies gilt besonders auch für ihr Verhalten beim Erhitzen, wobei sie unter Abgabe von Sauerstoff sich zersetzen); sie ist übrigens auch von der Menge des vorhandenen aktiven Sauerstoffs abhängig. Alle Permolybdate der Alkalien sind löslich, unlöslich scheinen die nicht genau bekannten Salze von Barium, Silber, Quecksilber, Kupfer zu sein. Die sauren Lösungen der Permolybdate sind gelb bis orangerot; aus neutralen Molybdaten und viel Wasserstoffperoxyd sollen nach Brode rotbraune Lösungen entstehen. Die gelben Permolybdatlösungen werden auch in der Hitze nicht verändert, wohl aber werden sie durch Alkalien — unter Entwicklung von Sauerstoff — sofort entfärbt, so daß also Permolybdate in alkalischem Medium nicht existenzfähig zu sein scheinen. Die gelbe Permolybdänsäure wird — im Gegensatz zur Perchromsäure — aus Lösungen nicht von Äther aufgenommen. Die Permolybdatlösungen zeigen alle Reationen des Wasserstoffperoxyds, wenn auch abgeschwächt, sie entfärben Kaliumpermanganat, geben mit Chromsäure Blaufärbung usw., aus Halogenwasserstoffsäuren machen sie die Halogene frei. Die bekannte Molybdänsäurereaktion mit PO_4''' kann unter Umständen ausbleiben, so z. B. tritt sie in der salpetersauren Lösung des orangeroten Ammoniumsalzes nicht ein, wohl aber in der des gelben. Die Bestimmung des Oxydationspotentials[339]) von schwefelsauren Permolybdänsäure- und Ammoniumpermolybdatlösungen (S. 660, 663) gibt keinen Aufschluß über die Natur dieser Stoffe.

Konstitution. Für eine zuverlässige Beurteilung der Konstitution der Permolybdate fehlt es noch durchaus an zureichenden Grundlagen; man ist daher auf Analogien mit verwandten Verbindungen, insbesondere den Persulfaten und Perchromaten, angewiesen. Irgendwelche Andeutungen, daß in den Permolybdaten das Molybdän in anderer als sechswertiger Form vorläge, sind nicht vorhanden (vgl. dagegen die Perchromate). Da überdies die Reaktionen des Wasserstoffperoxyds in den Permolybdaten nicht verschwunden sind, haben wir demnach diese als Abkömmlinge der normalen oder kondensierten Molybdänsäuren zu betrachten, in denen zum Teil —O— durch —O—O— oder —OH durch —O—OH ersetzt ist. Welche von diesen beiden Möglichkeiten im einzelnen Falle vorliegt, ist nicht zu entscheiden. Für diese Auffassung spricht es, daß die wichtigsten Typen der Isopolymolybdänsäuren (z. B. die Parasalze $3R_2O \cdot 7MoO_3$ oder die Trimolybdate $R_2O \cdot 3MoO_3$) auch bei den Permolybdaten wieder auftreten (siehe die obige Tabelle). Nur eine andere Ausdrucksweise für denselben Gedanken ist es, wenn man sagt, daß die Permolybdate „Komplexverbindungen der Molybdänsäure mit Wasserstoffperoxyd" seien; sie würden damit in verwandtschaftliche Beziehungen zu den Metamolybdaten treten.

Für die in Lösung wahrscheinlich vorhandenen Säuren H_2MoO_5 und H_2MoO_6 wäre demnach die Formulierung $O_2Mo\langle^{OOH}_{OH}$ und $O_2Mo\langle^{OOH}_{OOH}$ anzunehmen, die vorläufig mit  und  gleichwertig ist.

Der Typus $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4$ ließe sich als $(MoO_3)_2 \cdot O_2Mo<^{OOR}_{OR}$ formulieren, und in ähnlicher Weise sind auch die anderen Verbindungen zu deuten; doch ist die Aufstellung solcher Formeln vorläufig bedeutungslos, da auch die Konstitutionsformeln der zugrunde liegenden Molybdate nicht mit Sicherheit bekannt sind.

Die **Permolybdänsäuren.** Unsere Kenntnisse von den den Permolybdaten zugrunde liegenden freien Säuren sind noch ziemlich beschränkt und nicht frei von Widersprüchen. Man gelangt zu den gelben bis rotgelben Lösungen der Permolybdänsäuren, wenn man verdünntes (Cammerer[163]) oder konzentriertes (Muthmann und Nagel[235]) Wasserstoffperoxyd längere Zeit auf Molybdäntrioxyd einwirken läßt, wobei sich dieses — unter Entwicklung von Sauerstoff — allmählich auflöst; besser noch benutzt man zu ihrer Herstellung das gelbe lösliche $MoO_3(H_2O)_2$ (Péchard[167], Pissarjewsky[255]). Praktisch bedeutungslos ist die Entstehung dieser Lösungen nach Péchard aus Bariumpermolybdat und äquivalenten Schwefelsäuremengen oder aus niedrigen hydratischen Molybdänoxyden und Wasserstoffperoxyd.

Werden diese gelben bis gelbroten Flüssigkeiten verdunstet, so scheidet sich aus ihnen ein amorphes gelbes (Pissarjewsky) oder orangerotes (Muthmann und Nagel) Pulver aus, und schließlich trocknen sie zu einer amorphen Masse ein, die ein gelbes Pulver liefert (Cammerer). Péchard will aus den Lösungen gelbe Kristalle erhalten haben, die er später (in Moissans Traité de Chimie, Bd. 4, S. 706) aber nicht mehr erwähnt und die auch sonst nicht beobachtet sind.

Für das in der angegebenen Weise erhaltene Produkt gibt Cammerer, der es zuerst untersuchte, die Formel $2MoO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O = H_2Mo_2O_8 \cdot H_2O$ an [Mo : aktiver O = 1 : 0,5], während Péchard die Zusammensetzung $Mo_2O_7 \cdot 5H_2O = H_2Mo_2O_8 \cdot 4H_2O$ fand. Muthmann und Nagel dagegen leiteten aus ihrer Analyse die Formel $H_2MoO_5 \cdot 1{,}5H_2O$ ab, und diese wurde in bezug auf das Verhältnis von Mo : aktiver O = 1 : 1 genau von Pissarjewsky bestätigt, der überdies noch zeigen konnte, daß das Produkt schon nach wenigen Tagen, besonders schnell beim Erwärmen, einen Teil seines aktiven Sauerstoffs verliert. Hieraus erklären sich zwanglos die älteren Analysenbefunde. Ob in festem Zustand nur die eine Permolybdänsäure $H_2MoO_5 \cdot xaq$ existiert oder ob noch andere anzunehmen sind, kann vorläufig nicht entschieden werden. Für die Permolybdänsäurelösungen liegen verschiedene Anzeichen vor, die darauf deuten, daß in ihnen zwei verschiedene Säuren — H_2MoO_5 und H_2MoO_6 — enthalten sind. Brode[269]) fand bei der Untersuchung der Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen sauren Molybdatlösungen und Äther (der weder Molybdat noch Permolybdat löst), daß unabhängig vom Überschuß des angewandten Wasserstoffperoxyds und von der Säurekonzentration stets auf 1 MoO_3 fast 2 Mole H_2O_2 gebunden sind*); es ist somit in Gegenwart überschüssigen Wasserstoffperoxyds die Säure $H_2MoO_6 = MoO_2(OOH)_2$ in Lösung. Andererseits nimmt aber die Gelbfärbung von sauren Molybdatlösungen bei allmählichem Zusatz von Wasserstoffperoxyd zuerst zu, dann ab, und die kolorimetrische Messung ließ ein Färbungsmaximum erkennen, wenn auf 1 Mol MoO_3 1 Mol H_2O_2 vorhanden

*) Eine geringe Dissoziation des Permolybdats (etwa 6 Proz. in $^1/_{20}$ Normallösung) bewirkt, daß die gebundene Menge H_2O_2 nicht genau 2 Mole beträgt.

war; hiernach würde auch eine intensiv gefärbte Säure von der Formel $H_2MoO_5 = MoO_2(OH)(OOH)$ vorhanden sein müssen. Zu ganz analogen Schlüssen führten auch thermische Messungen Pissarjewskys[255]). Er fand für die Wärmetönungen bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu Molybdänsäurelösungen (Gemische von Na_2MoO_4 und äquivalenten Schwefelsäuremengen), wenn alle Konzentrationen etwa 0,1 molar waren:

1 Mol	H_2MoO_4 +	1 Mol	H_2O_2	entwickeln	8084 cal
1 „	„	2 Mole	„	„	12328 „
1 „	„	3 „	„	„	12328 „
1 „	„	4 „	„	„	12440 „

Demnach ist anzunehmen, daß zuerst die Reaktion

$$H_2MoO_4 + H_2O_2 \rightarrow H_2MoO_5 + H_2O + 8084 \text{ cal},$$

dann die Reaktion

$$H_2MoO_5 + H_2O_2 \rightarrow H_2MoO_6 + H_2O + 4300 \text{ cal}$$

vor sich geht, weiteres Wasserstoffperoxyd aber nicht von H_2MoO_6 aufgenommen werden kann. Aus den angeführten Wärmetönungen berechnen sich die folgenden Bildungswärmen der Permolybdänsäuren

$$H_2MoO_4 + O \rightarrow H_2MoO_5 \quad -13516 \text{ cal},$$
$$H_2MoO_4 + 2O \rightarrow H_2MoO_6 \quad -30812 \text{ „}, \text{ demnach}$$
$$H_2MoO_5 + O \rightarrow H_2MoO_6 \quad -17295 \text{ „}$$

Die Neutralisationswärme der Permolybdänsäure H_2MoO_5 mit 2NaOH bestimmte Pissarjewsky[255]) zu +13248 cal.

Zu anderen Ergebnissen als die besprochenen Messungen führten dagegen Gefrierpunktsbestimmungen von Mazzucchelli und Zangrilli[354]), bei denen eine Lösung von gelbem $MoO_3(H_2O)_2$ mit steigenden Mengen H_2O_2 versetzt wurden. Aus den Gefrierpunkten ging hervor, daß sich bei stufenweisem Zusatz des H_2O_2 die Zahl der gelösten Mole nur sehr langsam vermehrte, bis auf je 1 Mol MoO_3 1 Mol H_2O_2 vorhanden war; dann stieg sie rasch an, woraus nur auf die Bildung von H_2MoO_5 zu schließen wäre. Bei den verwickelten Dissoziationsverhältnissen der Molybdäntrioxydhydratlösung sowie ihren z. T. kolloidalen Eigenschaften darf aber auf diese Zahlen nicht zu viel Wert gelegt werden.

In Lösungen von 1 Mol MoO_3 in 10 l n-H_2SO_4 unter Zusatz der äquivalenten Menge H_2O_2 fanden Mazzucchelli und Barbero[339]) an Platinelektroden das Oxydationspotential $\varepsilon_h = +1{,}008$ bis $+1{,}025$ Volt.

Natriumpermolybdat konnte Baerwald[135]) nicht wie die anderen analogen Salze erhalten. Péchard[167]) konnte aus einer sehr stark eingeengten Lösung von Natriumdimolybdat (?) in Wasserstoffperoxyd gelbe, prismatische, leicht verwitternde Kristalle gewinnen, denen er die Formel $NaMoO_4 \cdot 3H_2O$ beilegt, die man aber wie seine übrigen analogen Formeln bezweifeln muß. Das Salz schmilzt bei 80° im Kristallwasser, zersetzt sich bei 200°; es löst sich sehr stark in Wasser, nicht in Alkohol.

Kaliumpermolybdate. Es scheinen bisher drei verschiedene Verbindungen beschrieben zu sein.

Gelbes Kaliumpermolybdat $K_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3H_2O$. Durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd, verdünnt oder konzentriert, kalt oder warm, auf eine Lösung von Kaliumparamolybdat (Baerwald[135])) oder

Kaliumtrimolybdat (Muthmann und Nagel[236]), Péchard[167])) erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten in der Kälte oder auf dem Wasserbad kleine gelbe Kristalle abscheiden, die nach Muthmann und Nagel die oben angegebene Zusammensetzung haben, mit der auch Baerwalds Analysen ziemlich gut stimmen, wenngleich dieser eine viel verwickeltere Zusammensetzung ($6K_2O \cdot 16MoO_3 \cdot 4H_2O_2 \cdot 13H_2O$) annahm. Andererseits fand Péchard, der ohne Zweifel denselben Stoff in Händen hatte, eine wesentlich andere Zusammensetzung, die er durch die Formel $KMoO_4 \cdot 2H_2O$ oder $K_2Mo_2O_8 \cdot 4H_2O$ ausdrückte; er scheint aber selbst zu seiner Analyse kein Vertrauen gehabt zu haben, da er später (in Moissans Traité de Chimie minérale, Bd. 4, S. 726) bemerkt: „la constitution et la composition de ce sel ne sont pas encore fixées définitivement". Die schwach gelblichen Kristalle sind klein und gehören dem monoklinen System an; bei 180° zersetzen sie sich völlig; wenig löslich in kaltem, besser in warmem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung ist in der Kälte beständig, zersetzt sich aber beim Kochen.

Nach dem oben angegebenen Verfahren will Moeller[184]) Kristalle erhalten haben, deren Mo-Gehalt nach Trocknen im Vakuum dem wasserfreien Salz von Péchard ($KMoO_4$ oder $K_2Mo_2O_8$) entsprach; er bestimmte das elektrische Leitvermögen (μ_v, ohne Angabe von Einheit und Temperatur) und fand

in Lösungen von	12,49	18,32	19,67	l/Mol $KMoO_4$
$\mu_v =$	85,4	90,5	92,1	

Für die Gefrierpunkte (Δ) der Lösungen dieses Salzes fand er:

bei	1,0144	1,0892	1,6058 g/100 g Wasser
$\Delta =$	—0,086°	—0,101°	—0,138°

Folgerungen über das Molekulargewicht des Salzes aus diesen Zahlen sind belanglos, da seine Formel noch nicht feststeht.

Rotes Kaliumpermolybdat $K_2MoO_6 \cdot H_2O$ oder $K_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot MoO_3$. Wird eine gekühlte Lösung des gelben Kaliumpermolybdats mit gleichfalls auf —2° gekühlten Lösungen von Kaliumhydroxyd und H_2O_2 in berechneten Mengen versetzt, so entsteht eine rote Flüssigkeit, aus der durch Alkohol von —12° ein ziegelroter Niederschlag der angegebenen Zusammensetzung gefällt wird. Dieser wird an der Luft zuerst blaßrot, später gelb, wobei Sauerstoffverlust eintritt. Beim Zerreiben explodiert er; bei größeren Mengen kann die Explosion auch ohne äußeren Anstoß eintreten. Mit Wasser entwickelt dieses Salz sogleich Sauerstoff (Melikoff und Pissarjewsky[237, 246])). Über die Konstitution s. S. 658. Muthmann und Nagel[235]) konnten die quantitativen Angaben der genannten Autoren nicht bestätigen, da das erhaltene Produkt höchst zersetzlich war.

Gelbes unlösliches Kaliumpermolybdat $K_2MoO_5 \cdot 3H_2O$ erhielten Mazzucchelli und Zangrilli[384]), als sie ein Kaliummolybdänsäurearsenat unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd in Lösung brachten und die goldgelbe Flüssigkeit stehen ließen, als orangegelbes, in kaltem Wasser unlösliches, in warmem Wasser lösliches Pulver. Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

Rubidiumpermolybdate. Bei Behandlung von Rubidiummolybdaten mit Wasserstoffperoxyd erhielten Muthmann und Nagel[235]) je nach Gehalt der Lösung an Rubidiumsalz und H_2O_2 sehr verschiedenartige Produkte, von denen sie die folgenden vier als einheitlich betrachten.

$3Rb_2O \cdot 10MoO_4 \cdot 14H_2O$ scheidet sich aus der tief orangegelben Lösung von 10 g wasserfreiem $Rb_2Mo_3O_{10}$ in 30 ccm 25proz. Wasserstoffperoxyd beim Verdunsten als tief gelbrotes, amorphes Pulver ab. Während das Verhältnis Mo : aktiver O = 1 : 1 sicher zu sein scheint, kann das gleiche für das Verhältnis Rb_2O : Mo nicht behauptet werden[235]).

$Rb_2O \cdot 2MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 3H_2O$ kristallisiert beim Verdunsten der Mutterlauge des obigen Salzes sowie als erstes Produkt beim Einengen einer Lösung von Rubidiumparamolybdat in 5proz. Wasserstoffperoxyd in zitronengelben, sternförmig gruppierten Kristallnadeln des monoklinen Systems. Sie können aus verdünntem Wasserstoffperoxyd umkristallisiert werden; an der Luft verwittern sie. Bemerkenswert ist, daß ein ganz analog zusammengesetztes Kaliumsalz existiert[235]).

$3Rb_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$ bildet sich aus der hellgelben Lösung von Rubidiumparamolybdat in 5proz. Wasserstoffperoxyd, nachdem zuerst das vorige Salz auskristallisiert ist, in schönen monoklinen Kristallen; es ist dem gelben Ammoniumpermolybdat ganz analog zusammengesetzt[235]).

$Rb_2O \cdot 3MoO_3 \cdot MoO_4 \cdot 4H_2O$ entstand aus einer sehr verdünnten Lösung von Rubidiumtrimolybdat in 5proz. Wasserstoffperoxyd bei längerem Stehen in kleinen, undeutlich ausgebildeten Kriställchen von hellzitronengelber Farbe[235]).

Cäsiumpermolybdate. Es sind zwei Verbindungen bekannt, deren Zusammensetzung nicht den sonst vorkommenden Typen entspricht.

$Cs_2O \cdot 4MoO_4 \cdot 6H_2O$. Beim Auflösen von $Cs_2O \cdot 4MoO_3$ in 25proz. Wasserstoffperoxyd, das ziemlich schwierig erfolgt, entsteht eine rote Flüssigkeit, aus der sich ein gelber, amorpher Niederschlag der angegebenen Zusammensetzung abscheidet; er löst sich in heißem Wasser und fällt beim Abkühlen unverändert aus. Das Salz verliert beim Erhitzen seinen Sauerstoff nur langsam (Muthmann und Nagel[235])).

$3Cs_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 3MoO_4 \cdot 4H_2O$ entsteht in unregelmäßig verwachsenen, gelben, stark doppeltbrechenden Kristallen beim Verdampfen der Mutterlauge des ersten Salzes[235]).

Ammoniumpermolybdate. Außer einer orangeroten Verbindung ist noch mehrfach eine gelbe beschrieben worden; beide scheinen sich vom Paramolybdat abzuleiten.

Orangerotes Ammoniumpermolybdat $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_4 \cdot 12H_2O$ Durch Sättigen einer 20proz. Wasserstoffperoxydlösung mit Ammoniumparamolybdat entsteht eine gelbrote Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten orangerote monokline Kristalle der angegebenen Zusammensetzung sich abscheiden, die sich aus wenig Wasser umkristallisieren lassen und bei 105° völlig zerfallen (Muthmann und Nagel[236])).

Gelbes Ammoniumpermolybdat $3(NH_4)_2O \cdot 5MoO_3 \cdot 2MoO_4 \cdot 6H_2O$ entsteht nach Muthmann und Nagel[236]) aus der Mutterlauge des orangeroten Salzes sowie überhaupt, wenn Ammoniumparamolybdat mit verdünnterem Wasserstoffperoxyd behandelt wird, in zitronengelben Kristallen, die bei 170° ganz zersetzt werden. Mit dieser Verbindung sind ziemlich sicher identisch zwei Präparate, die Baerwald[135]) und Péchard[167]) aus Ammoniumparamolybdat und verdünntem Wasserstoffperoxyd erhielten; während aber Baerwald die — sehr unwahrscheinliche und der Muthmann-Nagelschen Analyse nahekommende — Formel $14NH_3 \cdot 18MoO_3 \cdot 3H_2O_2 \cdot 18H_2O$ aufstellte,

wählte Péchard, der mit warmen Lösungen arbeitete, die Formulierung $NH_4MoO_4 \cdot 2H_2O = (NH_4)_2Mo_2O_8 \cdot 4H_2O$ (s. oben). Beide Stoffe sind aber sicher miteinander identisch, da Baerwalds Messungen der zitronengelben monoklinen Kristalle das Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}4727:1:1{,}0268$ und den Achsenwinkel $\beta = 105^0\,28'$ lieferten, die andererseits Dufet[168]) auch an Péchards Präparat fand. Das spezifische Gewicht der luftbeständigen Kristalle ist 2,975, das seiner bei 17,4° gesättigten Lösung 1,486 (Baerwald) Das Salz ist sehr stark in Wasser, wenig in Alkohol löslich (Péchard). Über die Eigenschaften der Lösung von gelbem Ammoniumpermolybdat siehe S. 658. Das Oxydationspotential einer an aktivem Sauerstoff 0,2 normalen Lösung ist nach Mazzucchelli und Barbero[339]) an Platinelektroden $\varepsilon_h = +0{,}827$ bis $+0{,}841$.

Ein wasserfreies Ammoniumpermolybdat von der Zusammensetzung NH_4MoO_4 (nach unvollständigen Analysen) will Möller[184]) aus Ammoniumparamolybdat und Wasserstoffperoxyd und Trocknen des Produktes im luftleeren Raum erhalten haben. Nach Kristallmessungen von Fock[198]) ist das Salz monoklin-prismatisch, mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}4693:1:0{,}2956$ und dem Neigungswinkel $\beta = 112^0\,39{,}5'$. Das Leitvermögen seiner wässerigen Lösungen (μ_v) ist nach Möller (ohne Angabe von Einheit und Temperatur):

in Lösungen mit	15,65	16,6	28,14 l/Mol
$\mu_v =$	67,88	88,12	109,01

Für die Gefrierpunkte (Δ) der Lösungen fand er:

bei	0,6353	1,0807	1,1406 g/100 g H_2O
$\Delta =$	$-0{,}065^0$	$-0{,}110^0$	$-0{,}113^0$

Magnesiumpermolybdat entsteht nach Péchard[167]) beim Verdunsten einer Auflösung von Magnesiumdimolybdat (?) in Wasserstoffperoxyd in radial angeordneten Nadeln, die verwittern und bei 70° im Kristallwasser schmelzen. Es ist stark löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die von Péchard für dieses Salz angenommene Formel dürfte nicht zutreffend sein.

Bariumpermolybdat bildet sich nach Baerwald[135]), wenn man eine Lösung von gelbem Ammoniumpermolybdat tropfenweise bis zur Trübung mit Bariumchloridlösung versetzt, dann mit viel Wasser verdünnt und kristallisieren läßt. Es entstehen schwach gelbliche, monokline, stark lichtbrechende, radial angeordnete Nadeln, denen Baerwald die Formel $8BaO \cdot 19MoO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 13H_2O$ zuerteilt. Gleichfalls durch Doppelzersetzung des gelben Ammoniumpermolybdats mit Bariumchlorid (in der Wärme) erhielt Péchard[167]) ein gelbes, kristallinisches Pulver aus mikroskopischen Oktaedern, das sich beim Erhitzen zersetzt und die Zusammensetzung $Ba(MoO_4)_2 \cdot 2H_2O$ haben soll. Es ist nicht ersichtlich, ob Baerwald und Péchard das gleiche Salz in Händen hatten; jedenfalls aber sind die beiden angegebenen Formeln unwahrscheinlich.

Permolybdate der **Schwermetalle** sind durch Doppelzersetzung des gelben Ammoniumpermolybdats mit Metallsalzen dargestellt worden. So erhielt Baerwald[135]) das Silbersalz als schwachgelbes amorphes Pulver, Péchard[167]) als gelbe mikroskopische Oktaeder, die in der Hitze Sauerstoff verlieren. Auch das Thallo-, Mercuro- und Cuprisalz hat Péchard dargestellt, doch ist die Zusammensetzung all dieser Verbindungen noch nicht einwandfrei bestimmt.

Fluoroxypermolybdate.

In demselben Verhältnis wie die Permolybdate zu den Molybdaten stehen die von Piccini[173]) untersuchten Fluoroxypermolybdate zu den Fluoroxymolybdaten*) (S. 551). Sie werden dargestellt durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf diese und sind zu betrachten als Fluoroxymolybdate, in denen —O— durch —O—O— ersetzt ist. Die wenigen bekannten Verbindungen entsprechen — mit Ausnahme des Ammonium- und eines Kaliumsalzes — dem Typus $\left[\begin{matrix} & (O{-}O) \\ Mo & O \\ & F_4 \end{matrix}\right] R^I_2 \cdot aq = F_4Mo{<}^{OOR}_{OR}$. In diesen Formeln ist auch ihre wahrscheinliche Konstitution zum Ausdruck gebracht.

Die Fluoroxypermolybdate sind gelb gefärbt, kristallisieren gut und sind recht beständig; sie zeigen einige interessante Isomorphien. Ihre gelben Lösungen liefern die typischen Reaktionen des Wasserstoffperoxyds; über ihr Oxydationspotential s. unten.

Kaliumsalze. $F_4Mo{<}^{OOK}_{OK} \cdot H_2O$ oder $[F_4MoO(O_2)]K_2 \cdot H_2O$ stellte Piccini[173]) dar durch Auflösen von $[F_4MoO_2]K_2 \cdot H_2O$ in warmem 4 proz. Wasserstoffperoxyd und Umkristallisieren der beim Abkühlen gebildeten Kristalle aus verdünnterem Wasserstoffperoxyd. Die gelben, monoklinen Tafeln zeigen das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9958:1:0{,}9780$ und den Neigungswinkel $\beta = 102^0\,13'$ (nach Bucca bei Groth, Chemische Kristallographie, Bd. I, S. 598), kristallographisch isomorph mit dem Rubidiumsalz, dann aber auch mit $[Mo^{VI}O_2F_4]K_2 \cdot H_2O$ und mit $[Mo^{V}OF_5]K_2 \cdot H_2O$. Das Salz ist unveränderlich an der Luft, verliert bei 100° nur Wasser ohne Farbänderung, gibt bei 150° unter Entfärbung Sauerstoff ab und geht bei höherer Temperatur an der Luft in K_2MoO_4 über; im trockenen Vakuum dagegen wird kein Fluor abgespalten. Es ist wenig in kaltem, stark in heißem Wasser löslich, aus dem es sich unverändert wieder abscheidet; ebenso kann es aus Flußsäure unverändert umkristallisiert werden. Nach Mazzucchelli und Barbero[339]) zeigt die Lösung von 1 Mol des Salzes in 15 l Wasser an Platinelektroden das Oxydationspotential $\varepsilon_h = +0{,}933$ bis 0,881; nach Zusatz des gleichen Volumens der niedrigeren Oxydationsstufe $(MoO_2F_4)K_2$ in der gleichen Konzentration ist $\varepsilon_h = +0{,}920$ bis 0,872.

$[F_2MoO(O_2)_2]K_2 \cdot H_2O$ erhielt Kasanetzky[279]) durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf das vorher beschriebene Salz in mikroskopischen rhombischen Kristallen; es soll durch weitere Einwirkung von Wasserstoffperoxyd alles Fluor verlieren und in Kaliumpermolybdat übergehen.

Das Rubidiumsalz $[F_4MoO(O_2)]Rb_2 \cdot H_2O = F_4Mo{<}^{OORb}_{ORb} \cdot H_2O$ erhielt Piccini[173]) durch Mischen einer Lösung von Rubidiumchlorid in Wasserstoffperoxyd mit einer Lösung von Molybdäntrioxyd in Flußsäure und Umkristallisieren des Produktes aus Wasserstoffperoxyd. Die gelben, monoklinen Blättchen zeigen das Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}0260:1:0{,}9938$ und den Neigungswinkel $\beta = 102^0\,15'$ (nach Bucca bei Groth, Chemische Kristallographie, Bd. I, S. 599), isomorph mit dem analogen Kaliumsalz. Es ist leichter löslich als dieses, verhält sich aber sonst ebenso.

---

*) Analoge Verbindungstypen finden sich beim Wolfram, Niob, Tantal und Titan.

Das Cäsiumsalz $[F_4MoO(O_2)]Cs_2 \cdot H_2O$ oder $F_4Mo{<}^{OOCs}_{OCs} \cdot H_2O$ wird wie das Rubidiumsalz dargestellt, dem es auch sonst ganz ähnlich ist (Piccini[173]).

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes $MoO_3F_2 \cdot 3NH_4F = [F_5MoO(O_2)](NH_4)_3$ wird nach Piccini[173]) eine Lösung von Ammoniumparamolybdat in Flußsäure mit Wasserstoffperoxyd und überschüssigem Ammoniumfluorid versetzt und eingedampft; oder man behandelt $MoO_2F_2 \cdot 3NH_4F$ mit Wasserstoffperoxyd*). Die gelben, glänzenden Prismen oder Tafeln trüben sich bald an der Luft, erleiden sonst aber auch bei 100° keine Änderung; sie sind sehr leicht löslich unter Wärmeabsorption. Die tiefgelben Lösungen zersetzen sich in Platingefäßen unter Sauerstoffentwicklung.

Die durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf komplexe Molybdänoxalate und Molybdäntartrate entstehenden Permolybdänoxalate und -tartrate gehören in das Kapitel der Heteropolysäuren.

Persulfomolybdate.

Bei seiner auf S. 653 ff. besprochenen Untersuchung der Sulfomolybdate fand Berzelius[8]) außer den vom Molybdäntrisulfid abstammenden Verbindungen noch eine weitere Salzreihe — rote Persulfomolybdate — die sich von einem Molybdäntetrasulfid herleiten und die deswegen von ihm (ohne Analysen) als $R_2MoS_5 = (R_2S + MoS_4)$ formuliert wurden. Bei einer Nachprüfung der Angaben von Berzelius konnte Krüss[129]) die Existenz von MoS_4 bestätigen; er beschrieb auch die zugehörige freie Säure H_2MoS_5, fand aber in deren allein untersuchtem Kaliumsalz das Verhältnis $K : Mo : S = 1 : 1 : 5$. Da er in MoS_4 achtwertiges Molybdän annahm und naturgemäß in dessen Salzen dieselbe Wertigkeitsstufe beibehalten mußte, formulierte er die roten Persulfomolybdate als R^IHMoS_5. Bei einer späteren Untersuchung desselben Gebietes gelang K. A. Hofmann[223]) die Auffindung einer neuen, sehr schwefelreichen Klasse von Verbindungen — der schwarzen Persulfomolybdate — die die Zusammensetzung R^IMoS_6 zeigen; sie lassen sich in die rote Salzreihe überführen. Im Gegensatz zu Krüss betrachtet Hofmann beide Reihen als Abkömmlinge von Mo^{VII} und formuliert

rote Persulfomolybdate $RMoS_5 = S_3 \,|\, Mo \cdot S \cdot S \cdot R$
schwarze Persulfomolybdate $RMoS_6 = S_3 \,|\, Mo \cdot S \cdot S \cdot S \cdot R.$

Er begründet die Abänderung der Formel von Krüss mit der Unwahrscheinlichkeit des alleinigen Auftretens saurer Salze, mit der noch vorhandenen Unsicherheit über die Zusammensetzung von „MoS_4" und „H_2MoS_5" (s. unten) sowie aus valenztheoretischen Gründen.

Für die Beurteilung der Konstitution der Persulfomolybdate fehlt es aber noch durchaus an gesicherten Anhaltspunkten. Es sind neue experimentelle Untersuchungen notwendig, um Charakter und Konstitution dieser Verbindungen festzustellen.

Molybdäntetrasulfid MoS_4 und Persulfomolybdänsäure. Zur Darstellung dieser von Berzelius aufgefundenen, von Krüss[129]) näher

*) Andere Verbindungstypen konnten bei Änderung der Bedingungen nicht erhalten werden.

untersuchten Stoffe geht man von dem roten Kaliumpersulfomolybdat aus. Wird eine Lösung dieses Salzes (s. unten) mit Salzsäure behandelt, so fällt ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag aus, der nach dem Trocknen im Schwefelwasserstoffstrom bei 100° und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff ein wasserhaltiges MoS_4 zu sein scheint, nach längerem Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom bei 140° und wiederholtem Ausziehen mit CS_2 aber die Zusammensetzung des wasserfreien MoS_4 zeigt. Bei der kolloidähnlichen Natur des Produktes kann allerdings die Zusammensetzung nicht als völlig gesichert gelten. MoS_4 ist ein dunkelzimtbraunes, hygroskopisches Pulver, das sich allmählich an der Luft oxydiert. Von Schwefelalkalien wird es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht mit schön roter Farbe gelöst; diese Lösungen enthalten rote Persulfomolybdate[129]).

Wenn eine Lösung des Kaliumpersulfomolybdats mit sehr verdünnter Salzsäure oder Essigsäure behandelt wird, so scheidet sich ein durchscheinender roter Niederschlag ab, der nach Auswaschen mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Trocknen im Vakuum (bei gewöhnlicher Temperatur) die Zusammensetzung H_2MoS_5 (Krüss) oder $HMoS_5$ (Hofmann) besitzt und demnach die freie Persulfomolybdänsäure darstellt*). Sie ist in feuchtem Zustand rotbraun, trocken braunschwarz, geht beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff auf 140° in MoS_4 über und verbrennt an der Luft zu MoO_3; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure verliert sie langsam Schwefelwasserstoff. Persulfomolybdänsäure wird von Ammoniak nicht angegriffen, von Natriumhydroxyd mit gelber Farbe gelöst, von Kaliumhydroxyd aber nur zum Teil gelb gelöst, zum Teil in ein gelbbraunes, wenig lösliches Pulver verwandelt. Dies Verhalten gegen Alkalien widerspricht der angenommenen Natur des Stoffes, da man die Bildung der roten Persulfomolybdate erwarten sollte. Auch Kaliumhydrosulfid greift die Persulfomolybdänsäure in der Kälte nicht sofort an; beim Erwärmen wird sie jedoch zu einer dunkelbräunlichroten Flüssigkeit mit den Eigenschaften von $KHMoS_5$ bzw. ($KMoS_5$) gelöst. K_2S wirkt ganz analog schon in der Kälte; die entstehende Lösung, die sich beim Kochen zersetzt, enthält vielleicht K_2MoS_5, das aber kristallisiert nicht erhalten werden konnte (Krüss[129])).

Rote Persulfomolybdate. Von dieser Verbindungsreihe ist mit Sicherheit nur bekannt das rote Kaliumpersulfomolybdat $KHMoS_5$ nach Krüss[129]) oder $KMoS_5$ nach Hofmann[223]), das nach dem von Krüss verbesserten Berzeliusschen Verfahren folgendermaßen dargestellt wird: 30 g MoO_3 werden mit 14,4 g K_2CO_3 zu $K_2Mo_2O_7$ verschmolzen, die fein gepulverte Schmelze mit 120 ccm Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert, das Filtrat mit 350 ccm Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dann wird die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich rote Kristalle auszuscheiden beginnen, und hierauf erkalten gelassen, wobei die Kristallisation fortschreitet, daneben aber auch MoS_2, MoS_3 und gallertartige Sulfomolybdate niederfallen. Man mischt und schüttelt die ganze Masse mit 8 bis 9 l eiskaltem Wasser und läßt das Gemisch 12 Stunden bei 0° stehen. Dabei lösen sich die Sulfomolybdate, und alles übrige setzt sich ab. Die Flüssigkeit wird abgehebert, der Rest filtriert und solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis aus dem Filtrat mit Salzsäure kein

*) Es ist anzunehmen, daß auch das bei der Darstellung von MoS_4 mit konzentrierter Säure gefällte Produkt zuerst diesem Stoff entspricht.

MoS_3, sondern ein durchscheinend roter Niederschlag gefällt wird. Dann löst man die Kristalle vom Filter mit Wasser von 30 bis 40° und erhält so eine Lösung von Kaliumpersulfomolybdat. Will man die Kristalle selbst erhalten, so muß man sie von den begleitenden MoS_2 und MoS_3 durch Schlämmen trennen, was aber nur unvollständig möglich ist. Es scheint auch bisher nicht gelungen zu sein, die reine Lösung dieses Salzes wieder zur Kristallisation zu bringen (Krüss[129]). Dagegen gelang es Hofmann[223]), ein ziemlich reines, kristallisiertes $KMoS_5$ durch Einwirkung von KSH auf das schwarze NH_4MoS_6 zu erhalten (s. unten).

Kaliumpersulfomolybdat kristallisiert in blutroten Prismen von rhombischem Habitus; es löst sich nur wenig in kaltem, ziemlich gut in warmem Wasser. Die feuchten Kristalle zersetzen sich allmählich, und ebenso verhält sich die Lösung; aus ihr wird durch Metall- (auch Kalium-)Salze das rote MoS_4-Hydrat gefällt.

Das Natriumpersulfomolybdat konnte Krüss auf demselben Wege wie das Kaliumsalz nur in ganz geringen Mengen herstellen.

Durch Einwirkung von Metallsulfid auf MoS_4 oder Doppelzersetzung von Kaliumpersulfomolybdat mit Salzen hat Berzelius[8]) eine Anzahl von Stoffen dargestellt, die er als Persulfomolybdate von $NH_4^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ usw. betrachtete. Nach Krüss[129]) erhält man auf den angegebenen Wegen jedoch nur Gemische von Persulfo-, Sulfo- und Oxysulfomolybdaten.

Schwarze Persulfomolybdate (Hexasulfomolybdate). Für die Gewinnung des Ammoniumsalzes dieser Reihe gibt Hofmann[223]) folgende Vorschrift: Eine Lösung von 20 g Ammoniumparamolybdat in 260 ccm Wasser wird mit 20 ccm 7 proz. Ammoniak versetzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und in 300 ccm Ammoniumpolysulfidlösung (150 ccm 7 proz. Ammoniak, mit H_2S gesättigt + 150 ccm Ammoniak, mit Schwefel gesättigt) eingegossen, worauf sich nach längerer Zeit schwarze Nadeln abscheiden, die mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Aus diesem Ammoniumsalz werden alle anderen Verbindungen sowie die freie Säure durch doppelte Umsetzung erhalten, die augenscheinlich überraschend leicht erfolgt. Die Hexasulfomolybdate sind alle gut kristallisiert, schwarz bis schwarzbraun, durchweg sehr wenig in Wasser oder Alkohol löslich; ihre wichtigste chemische Reaktion ist der Übergang in das rote Kaliumpentasulfomolybdat (Hofmann[223])).

$KMoS_6$ erhält man aus dem Ammoniumsalz durch Behandlung mit 10 proz. Kaliumhydroxydlösung bei gewöhnlicher Temperatur in dünnen, lebhaft dunkelbraunen, glänzenden Plättchen von sechsseitigem Umriß; etwas besser löslich als das Ammoniumsalz mit gelbbrauner Farbe.

$CsMoS_6$ wird durch Doppelzersetzung des Ammoniumsalzes mit Cäsiumchlorid dargestellt als lange, schwarze, in Wasser fast unlösliche Stäbe.

$(NH_4)MoS_6 \cdot H_2O$ bildet schwarze, undurchsichtige, glänzende Prismen, wenig in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei mehrstündigem Erwärmen dieses Salzes mit Kaliumhydrosulfidlösung im Wasserstoffstrom erhält man in ziemlich guter Ausbeute rotes Kaliumpentasulfomolybdat.

Tl^IMoS_6 entsteht aus dem Ammoniumsalz durch Behandlung mit Thallosulfat in glänzend schwarzen, in Wasser ganz unlöslichen Prismen.

Hexasulfomolybdänsäure $HMoS_6$, die Muttersubstanz der oben beschriebenen Salze, bildet sich aus dem Ammoniumsalz durch kalte 10 proz. Salzsäure, wobei die Kristalle scheinbar unverändert bleiben. Die Säure bildet schwarze Nadeln. Sie scheint sich mit Alkohol zu verbinden.

Verbindungen des Molybdäns unbestimmter Wertigkeit; Molybdänlegierungen.

Molybdännitride und verwandte Verbindungen. Die zahlreichen Versuche zur Aufklärung der Verbindungen zwischen Molybdän und Stickstoff sind wenig erfolgreich gewesen; nur ein Molybdännitrid ist einigermaßen sicher charakterisiert; daneben wurden vielfach nicht einheitliche Molybdänstickstoffverbindungen beschrieben, die noch andere Elemente (H, O, Cl) enthalten und deren Natur völlig dunkel ist.

Mo_3N_2*) erhielt Uhrlaub[50]), als er das Produkt der Chlorierung von Molybdän — also wesentlich $MoCl_5$ — im Ammoniakstrom allmählich zum Glühen erhitzte; Rosenheim und Braun[299, 307]) gewannen dasselbe Produkt aus $MoCl_3$ und Ammoniak bei 760°. Es ist eine schwarze oder graustichig schwarze, metallglänzende, amorphe Masse, die beim Erhitzen an der Luft verglimmt, in Sauerstoff lebhaft verbrennt, mit Hypochloritlösung Stickstoff, mit schmelzenden Alkalien Ammoniak entwickelt und aus alkalischen Silberlösungen Silber abscheidet. Durch Wasserstoff oder Ammoniak wird das Nitrid bei höherer Temperatur zu Metall reduziert, das nach Rosenheim und Braun jedoch nicht ganz stickstofffrei zu erhalten ist. Diese Beobachtung deutet darauf, daß Molybdännitrid bei hoher Temperatur beständig ist oder gar erst sein eigentliches Existenzgebiet erreicht. In der Tat fanden Henderson und Galletly[366]), daß Molybdän bei 850° mit Ammoniak in Reaktion tritt, allerdings viel langsamer als Chrom, wobei ein kleiner Teil des Metalles in Nitrid übergeht. Andererseits geben Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[398, 402h]) an, daß beim Erhitzen von Molybdänoxyden mit einem Gemisch von reduzierendem Gas und Stickstoff unter Druck — z. B. mit gleichen Teilen Wasserstoff und Stickstoff unter 60 Atm. bei 500 bis 600° — Molybdännitrid entsteht. Schließlich erhielt auch Lederer[394]) beim Schmelzen von Molybdän im Lichtbogen unter Stickstoff oder Ammoniak graubraune, poröse Massen, die Molybdännitride enthalten. Die Zusammensetzung der zuletzt erwähnten Produkte ist nicht bekannt.

Die unmittelbare Vereinigung von Molybdän mit Stickstoff ist vielleicht technisch nicht ohne Bedeutung, weil aus Molybdännitriden durch Wasserstoff oder Wasserdampf Ammoniak gebildet wird, dann aber das entstehende Metall oder Oxyd wieder in Nitrid übergeführt werden kann, so daß auf diese Weise — nach dem Patent der B. A. S. F. — eine kontinuierliche Erzeugung von Ammoniak aus den Elementen möglich erscheint. Überdies sollen nach anderen Patenten derselben Firma[398]) Molybdän, seine Oxyde, Carbide, Nitride sowie Molybdate die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff katalytisch zu beschleunigen vermögen, was vielleicht mit der Nitridbildung zusammenhängt.

Molybdännitridamide, Molybdänoxynitride usw. Nach Bildung und Eigenschaften stehen in nahen Beziehungen zu dem beschriebenen Nitrid die Stoffe, welche bei gemäßigter Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänchloride, MoO_2Cl_2 und MoO_3 erhalten werden.

Die Reaktion zwischen Molybdänpentachlorid und Ammoniak ist zuerst von Tuttle[51]), dann ausführlich von Uhrlaub[50]) untersucht worden, während Wöhler[58]) Ammoniumchlorid mit Molybdänchlorid behandelte. Ziemlich übereinstimmend ist folgendes gefunden worden: Die Einwirkung des Ammo-

*) Die Analysen stimmen z. T. besser auf Mo_5N_3 oder Mo_5N_4.

niaks beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und entwickelt so reichlich Wärme, daß das gebildete Chlorammonium zum Teil verdampft; wird dann schwach erwärmt, so entsteht eine schwarze, blasige, spiegelnde Masse, die gelegentlich noch Chlor enthält, sonst aber ungefähr die Zusammensetzung $Mo_5N_{10}H_4$ hat; sie ist in ihren Eigenschaften dem Mo_3N_2 sehr ähnlich; wird dagegen bis zum Glühen erhitzt, so entsteht ein äußerlich und im Verhalten ganz ähnliches Produkt der Zusammensetzung $Mo_9N_{10}H_3$, das bei noch höherer Temperatur in Mo_3N_2 übergeht. Uhrlaub[50]) selbst, der diese Formeln angab, hat die Produkte nicht als Verbindungen — Molybdännitridamide —, sondern als Gemische betrachtet, und zwar $Mo_5N_{10}H_4$ als $4MoN_2 + Mo(NH_2)_2$ und $Mo_9N_{10}H_4$ als $4Mo_2N_2 + Mo(NH_2)_2$; da aber auch diese Komponenten nicht bekannt sind, so wird mit dieser Deutung nichts gewonnen. Man sieht aus diesen Versuchen nur so viel, daß mit steigender Temperatur der Stickstoffgehalt abnimmt. In gewissem Widerspruch zu diesen älteren Angaben stehen die Ergebnisse von Rosenheim und Braun[299, 307]), die beim Erhitzen von $MoCl_3$ mit Ammoniak*) auf konstante Temperaturen noch bei 600° ein chlorhaltiges Produkt (unbestimmter Zusammensetzung) und erst bei 760° das erwähnte Nitrid erhielten. Vielleicht ist das so zu deuten, daß beim Molybdänpentachlorid die starke Reaktionswärme bereits zur völligen Entfernung des Chlors ausreicht.

Nicht viel erfolgreicher als die genannten Autoren waren Smith und Lenher[185]) bei der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänoxychlorid, die zur Darstellung eines Molybdänsäureamids führen sollte**). Wird MoO_2Cl_2 in trockenem Ammoniak allmählich erhitzt (etwa $^1/_2$ Stunde), bis das sofort entstehende Ammoniumchlorid nicht mehr entweicht, so entsteht ein schwarzes, metallglänzendes, luftbeständiges Produkt, dessen Zusammensetzung $Mo_5O_8N_3H_3$ war; es verglimmt an der Luft, wird von Salpetersäure oxydiert, entwickelt mit schmelzenden Alkalien Ammoniak und reduziert alkalische Silberlösung. Wird die Erhitzung 1 Stunde bei Hellrotglut fortgesetzt, so erhält man ein in Aussehen und Verhalten ganz ähnliches Produkt der Zusammensetzung $Mo_7O_{14}N_5H_{10}$. Smith und Lenher betrachten auch diese Stoffe als Gemische aus Zersetzungsprodukten der zuerst gebildeten Molybdänsäureamide und -imide; ihre jeweilige Zusammensetzung hängt von der Temperatur und Wirkungsdauer des Ammoniaks ab.

Das gleiche gilt auch von den Molybdänoxynitriden, die Uhrlaub[50]) aus Molybdäntrioxyd und Ammoniak erhielt. Die Reaktion beginnt schon bei schwachem Erwärmen, indem das Oxyd sich blauschwarz färbt, unter Bewahrung der ursprünglichen Kristallform. Der Fortschritt der Reaktion ist am besten zu erkennen aus den Analysen einer Reihe von Produkten, die bei bis zur Rotglut steigenden, aber schlecht definierten Temperaturen erhalten wurden:

69,2	Proz.	Mo	—	27,7	Proz.	O	—	3,4	Proz.	N	—	0,5 Proz. H
73,2	„	„		22,7	„	„		4,4	„	„		0,5 „ „
79,6	„	„		15,3	„	„		6,4	„	„		0,2 „ „
86,5	„	„		6,4	„	„		8,4	„	„		—
88,7	„	„		4,4	„	„		8,2	„	„		—

*) Verlauf der Reaktion siehe bei $MoCl_3$, S. 516.

**) Ähnliche Versuche in Lösung und mit Aminen sind S. 650 besprochen.

Oberhalb Rotglut entsteht dann Metall. — Es ist augenscheinlich, daß unterhalb Rotglut Reduktion und Nitridbildung nebeneinander verlaufen. Die Eigenschaften dieser Gemische sind ganz ähnlich wie die der aus Molybdänpentachlorid und Ammoniak erhaltenen. Ob es möglich sein wird, auf den angegebenen Wegen unter besser definierten Bedingungen einheitliche Stoffe zu erhalten, muß vorläufig noch zweifelhaft erscheinen.

Molybdänphosphide sind noch nicht ausführlich untersucht; nur eine ältere Angabe liegt darüber vor. MoP entsteht nach Woehler und Rautenberg[60]), wenn 1 Teil MoO_3 mit 2 Teilen glasiger (kalkhaltiger) Phosphorsäure im Kohletiegel lange heftig geglüht wird, als graue metallische Masse, die von Höhlungen durchsetzt ist; die Wände dieser Hohlräume sind von kleinen metallglänzenden Kristallen des Phosphids ausgekleidet. Zur Entfernung des in dem Produkt enthaltenen Calciumphosphats wird es abwechselnd mit Salzsäure und Natriumhydroxyd behandelt. Es hinterbleibt ein graues kristallinisches Pulver von der Dichte 6,17, das erst bei sehr hoher Temperatur schmilzt; es leitet den elektrischen Strom. Beim Glühen an der Luft wird es allmählich oxydiert; von Chlor wird es schon bei mäßiger Wärme angegriffen. Heiße Salpetersäure löst das Phosphid, und ebenso wird es leicht von schmelzendem Kaliumnitrat oxydiert und gelöst.

Molybdänarsenide und -antimonide sind nicht bekannt.

Molybdäncarbide. Bei der Reduktion von Molybdändioxyd durch Kohle im elektrischen Ofen zur Darstellung geschmolzenen Molybdäns erhielt Moissan[200]) gelegentlich mehr oder weniger stark carbidhaltige Massen und dann auch[230]) das Carbid Mo_2C; später gelang es ihm in Gemeinschaft mit M. K. Hoffmann[303]) auf demselben Wege, wenn auch unter wenig übersichtlichen Versuchsbedingungen, ein anderes Carbid MoC darzustellen.

Einen etwas vollkommeneren Einblick in das Verhalten von Kohlenstoff gegen Molybdän bei höheren Temperaturen liefert eine Untersuchung von Hilpert und Ornstein[403]), in der die Carbidbildung des Metalles in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd oder Methan verfolgt wurde. Diese beiden Gase zerfallen bekanntlich bei erhöhter Temperatur umkehrbar im Sinne der Gleichungen

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2 \text{ und}$$
$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2,$$

so zwar, daß mit steigender Temperatur im ersten Falle die Reaktion von rechts nach links, im zweiten Falle aber umgekehrt verläuft. Sie können demnach zur Bildung von reinen Carbiden (ohne freien Kohlenstoff) führen, wenn deren Bildung leichter erfolgt als die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff. Dies ist nun in der Tat der Fall; innerhalb der gewählten Versuchsbedingungen wurde nur Carbid — kein Kohlenstoff — beobachtet. Wie die von Molybdänpulver aus einer Kohlenoxydatmosphäre bei einer Versuchsdauer von t Stunden gebundenen Kohlenstoffmengen sich mit der Temperatur ändern, ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

600°	t =	5^h		8^h			
	Proz. C =	6,07		6,00			
700°	t =	4^h		8^h			
	Proz. C =	6,5		10,5			
800°	t =	$4^h15^{min.}$	6^h	8^h	13^h	16^h	19^h
	Proz. C =	8,9	13,5	11,7	15,2	12,85	14,37
1000°	t =	$4^h20^{min.}$	$4^h50^{min.}$	$5^h30^{min.}$	$8^h15^{min.}$		
	Proz. C =	5,8	5,7	5,9	5,63		

Vergleicht man die vier 8 Stunden dauernden Versuche, die mit gleichen Gasmengen ausgeführt wurden, so erkennt man, daß die Aufnahme des Kohlenstoffs bei 800° am weitesten geht. Bei 1000° wird der für diese Temperatur höchste Kohlenstoffgehalt, der dem Carbid Mo_2C (5,88 Proz. C) entspricht, ziemlich schnell erreicht; daß er auch bei längerer Versuchsdauer nicht überschritten wird, beweist das Ausbleiben einer Abscheidung von freiem Kohlenstoff; das gleiche gilt auch für 600°, wo ebenfalls nur Mo_2C entsteht*). Bei 700° und 800° dagegen bilden sich kohlenstoffreichere Carbide, zuerst jedenfalls MoC (11,1 Proz. C), dann aber bei 800° auch Mo_3C_4 (14,3 Proz. C) oder Mo_2C_3 (15,8 Proz. C); eine Erklärung für die Unregelmäßigkeit der Kohlenstoffaufnahme bei dieser Temperatur ist nicht vorhanden, ebensowenig läßt sich entscheiden, ob Gemische oder feste Lösungen der kohlenstoffreichen Carbide vorliegen. Bei den Versuchen mit Methan erhielt man zwischen 700° und 800° Carbidgemische mit 7 bis 8 Proz. C.

Diese Ergebnisse bestätigen in erwünschter Weise die Existenz der früher im elektrischen Ofen dargestellten Carbide Mo_2C und MoC; sie beweisen ferner, daß noch eine oder mehrere kohlenstoffreichere Verbindungen vorhanden sind.

Mo_2C kann — außer auf dem soeben beschriebenen Wege — nach Moissan[200, 230]) folgendermaßen dargestellt werden: 250 g MoO_2 und 50 g Zuckerkohle werden im Lichtbogenofen 8 bis 10 Minuten mit 800 Amp. bei 60 Volt erhitzt, oder 25 g MoO_2 und 200 g CaC_2 werden 5 bis 10 Minuten mit 900 Amp. bei 50 Volt in derselben Weise behandelt; es entsteht eine glänzend weiße, leicht spaltbare Schmelze, aus der die länglichen Prismen von Mo_2C (von der Dichte 8,9) leicht zu isolieren sind.

MoC wird nach Moissan und Hoffmann[303]) folgendermaßen dargestellt: Ein Gemenge von 25 g geschmolzenem, grob gepulvertem Molybdänmetall, 25 g Aluminium und 0,2 g Petroleumkoks wird in einem verschlossenen Kohletiegel im Lichtbogenofen höchstens 3 Minuten mit 500 Amp. bei 100 Volt erhitzt. Es entsteht eine Schmelze mit dunklen Kristallen, die in gelbem Aluminiumnitrid eingebettet sind. Sie werden mit Alkalien und Säuren zur Entfernung von Beimengungen behandelt und schließlich durch Sieben und Schlämmen mit Bromoform von Graphit befreit. Man erhält so MoC als graues Pulver, in dem das Mikroskop prismatische, stark glänzende Kristalle zeigt; die Dichte beträgt bei 20° 8,40, die Härte 7 bis 8. Es verbrennt in Fluor, wird bei Rotglut von Chlor, bei höherer Temperatur auch von Brom, nicht aber von Jod angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft und ebenso mit KNO_3 oder $KClO_3$ wird es völlig oxydiert. Von Chlorwasserstoffsäure wird es kaum angegriffen, von Fluorwasserstoffsäure langsam, aber vollständig gelöst; kochende konzentrierte Schwefelsäure zersetzt es ebenfalls, und sehr leicht wird es von Salpetersäure aufgelöst.

Im Lichte der oben besprochenen Untersuchungen von Hilpert und Ornstein ist es von Interesse, daß die Darstellung des kohlenstoffreicheren Carbids im elektrischen Ofen nur in Gegenwart von Aluminium „beim Siedepunkt des Aluminiums“ gelingt; offenbar verhütet dies Metall eine zu hohe Temperatur, bei der nur das Mo_2C noch beständig ist.

*) Dies ist wohl auf sehr geringe Geschwindigkeit der Bildung von MoC bei dieser Temperatur zurückzuführen.

Über die technische Herstellung von Molybdäncarbidgemischen und ihre Verarbeitung zu Formstücken vgl. die Patente von Voigtländer und Lohmann[437]).

Molybdäncarbonyl $Mo(CO)_6$. Erst lange nach Entdeckung des Nickelcarbonyls (1890) gelang es L. Mond in Gemeinschaft mit Hirtz und Cowap[386]), auch das Molybdäncarbonyl zu erhalten. Zu seiner Darstellung ist das gewöhnliche, durch Wasserstoff reduzierte Molybdän nicht geeignet. Wenn man dagegen Molybdänsäure mit Salpetersäure erhitzt, dann mehrfach mit Chlorwasserstoffsäure eindampft und das erhaltene Produkt (das als Molybdänoxychlorid bezeichnet wird) mit Wasserstoff bei niederer Temperatur reduziert, so erhält man ein beim Erwärmen pyrophorisches Molybdän, das bei 200° mit Kohlenoxyd von 200 bis 250 Atm. Druck in Reaktion tritt, unter Bildung kleiner Mengen von Molybdäncarbonyl. Dies besteht aus stark lichtbrechenden, weißen Kristallen von der Dichte 1,96 bei 15°; sie verflüchtigen sich vor dem Schmelzen und können in Wasserstoff oder Kohlenoxyd bei 30° bis 40° sublimiert werden. Bei 150° zersetzt sich die gasförmige Verbindung in die Komponenten, wobei sich das Molybdän als Spiegel abscheidet. Molybdäncarbonyl löst sich in Äther und Benzol; von nicht oxydierenden Säuren wird es nicht angegriffen. Oxydationsmittel, z. B. Brom, zersetzen die Verbindung unter Bildung von Kohlenoxyd und Molybdäntrioxyd.

Molybdänsilicide. Es sind drei bestimmte Verbindungen des Molybdäns mit Silicium beschrieben worden, von denen die eine — $MoSi_2$ — auf verschiedenen Wegen erhalten werden konnte, während die Existenz der beiden anderen noch nicht sichergestellt zu sein scheint.

MoSi. Wedekind[451]) fand, daß Molybdän und amorphes Silicium sich im luftleeren Raum bereits bei 1100° bis 1200° chemisch vereinigen, und daß das entstehende Silicid gegen Säuren und andere Agentien sehr beständig ist. Ob eine einheitliche Verbindung vorliegt, scheint nicht bewiesen.

Mo_2Si_3 entsteht nach Vigouroux[245]), wenn 250 g des durch Glühen von Ammoniummolybdat sich bildenden Gemisches aus MoO_2 und MoO_3 mit 100 g kristallisiertem Silicium gemischt und im Kohletiegel im Lichtbogenofen (1000 Amp., 50 Volt) geglüht werden. Die Schmelze wird zuerst als Anode in Chlorwasserstoffsäure, dann mit Königswasser, Kalilauge, Flußsäure gereinigt. Es bleibt ein Gemisch von Molybdänsilicid mit Eisensilicid und Siliciumcarbid zurück; das letzte kann durch Schlämmen mit schweren Flüssigkeiten entfernt werden; das Eisen ist kaum zu beseitigen. Mo_2Si_3 verbrennt bei 300° in Chlor zu $SiCl_4$ und schwarzem Molybdänchlorid. Nach Hönigschmid[348]) ist die Existenz dieser Verbindung keineswegs sicher, weil die benutzte Analysenmethode nicht zuverlässig war.

$MoSi_2$ erhält man auf folgenden Wegen:

1. 90 Teile 50proz. Kupfersilicid und 10 Teile amorphes Molybdän werden im elektrischen Lichtbogenofen 1 Min. 40 Sek. mit 800 bis 900 Amp. bei 50 Volt erhitzt; die zerkleinerte Schmelze wird abwechselnd mit Salpetersäure und Kalilauge behandelt; die verbleibenden Kristalle werden noch mit NaOH und HCl ausgekocht, mit Flußsäure erwärmt und dann ausgewaschen (Defacqz[349])).

2. Ein Gemisch von 10 g MoO_3, 90 g Quarzsand, 100 g Aluminium-

gries und 125 g Schwefelblumen wird nach dem aluminothermischen Verfahren entzündet; die Reinigung der Schmelze erfolgt wie bei 1 (Hönigschmid[348]).

3. 70 g MoO_3, 30 g SiO_2, 50 g B_2O_3, 106 g Cu, 120 g Al werden mit Kryolith (als Flußmittel) und Kalk (zur Mäßigung der Reaktion) im Lichtbogenofen geschmolzen, oder natürliches Molybdändisulfid (Molybdänit) wird mit Siliciumdioxyd und Calciumcarbid zusammengeschmolzen (Watts[335, 365]).

$MoSi_2$ bildet graue, glänzende, vierseitige Prismen mit Pyramiden von der Dichte 5,88 (nach Hönigschmid), 6,2 (nach Defacqz), 6,31 bei 20,5° (nach Watts). Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff bleibt es unverändert; mit Fluor verbrennt es sofort, mit Chlor bei etwa 400°; von Brom wird es bei Rotglut nicht angegriffen. Säuren (HF, HCl, HNO_3, H_2SO_4, Königswasser) und wässerige Alkalien wirken auf das Silicid nicht ein; es ist jedoch löslich in einem Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure und wird von schmelzenden Alkalien, KNO_3 und $KClO_3$ — nicht dagegen von $KHSO_4$ — rasch zersetzt.

Molybdänboride sind abschließend noch nicht untersucht worden. Einige allgemeine Angaben über das Verhalten von Molybdän gegen Bor bei hohen Temperaturen rühren von Binet du Jassonneix[321]) her: Im elektrischen Lichtbogenofen erhält man in Magnesiatiegeln — Kohletiegel geben Molybdäncarbide — aus Molybdändioxyd und berechneten Mengen Bor reines Molybdän; unter denselben Verhältnissen lassen sich Molybdän und Bor homogen zusammenschmelzen, und zwar bis zu einem Gehalt von etwa 45 Proz. B, wobei die aufzuwendende elektrische Energie mit dem Borgehalt steigt. Bei Schmelzen mit mehr als 20 Proz. Bor muß die Temperatur bereits so hoch gesteigert werden, daß im Ofen vorhandenes Kohlenoxyd und Kohlendioxyd mit dem Bor unter Bildung von Borcarbid reagieren, dessen Menge mit der Temperatur steigt; in anderer Form — z. B. als Graphit — findet sich Kohlenstoff in den Schmelzen nicht.

Die erschmolzenen Produkte sind durchweg feinkörnig; bis zu etwa 20 Proz. Bor sind sie weiß, bei höherem Borgehalt werden sie bläulichgrau und verlieren das metallische Aussehen. Die Aufnahme von Bor durch das Molybdän setzt dessen Dichte herab und erhöht die Härte erheblich, so daß die borreichsten Produkte nur eine Dichte von etwa 3,3 haben und Quarz sowie Topas ritzen. Die Molybdän-Bor-Schmelzen werden von Fluor in der Kälte, von Chlor und Sauerstoff in der Hitze angegriffen; konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure, schmelzende Alkalien und Alkalinitrate lösen sie unter Oxydation auf.

Bereits mehrere Jahre vor diesen Versuchen Binet du Jassonneix' hatten Tucker und Moody[268]) gleichfalls im Lichtbogenofen Molybdän und Bor zusammengeschmolzen und dabei ein kristallinisches Produkt der Zusammensetzung Mo_3B_4, Dichte = 7,1, Härte = 9 erhalten. Es ist zweifelhaft, ob dies eine chemische Verbindung war, da Wedekind[407k]) bei der Wiederholung dieses Versuches ein Produkt erhielt, das ungefähr auf die Formel MoB stimmte, dessen Individualität aber auch noch nicht feststeht. Beim Erhitzen zusammengepreßter Stäbe aus einem Gemisch von 1 Atom Mo und 2 Atomen Bor im luftleeren Raum durch den Lichtbogen erhielt Wedekind ein gesintertes Borid, das ungefähr die Zusammensetzung Mo_2B hatte; weitere Angaben darüber fehlen.

Legierungen des Molybdäns.

Bei dem hohen Schmelzpunkt des Molybdäns kommen zur Darstellung seiner Legierungen (im Laboratorium) wesentlich nur zwei Verfahren in Betracht: 1. Zusammenschmelzen der Komponenten oder reduzierendes Schmelzen ihrer Oxyde im elektrischen Ofen (Sargent[252])); 2. das aluminothermische Verfahren unter Anwendung von Oxydgemischen, die neben Molybdänoxyd das Oxyd des anderen, in die Legierung einzuführenden Metalles enthalten (Stavenhagen und Schuchard[272])).

Eine eingehende Untersuchung von Molybdänlegierungen nach den jetzt für solche Zwecke maßgebenden Gesichtspunkten (thermische Analyse) ist bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt worden. Für das wichtige System Molybdän-Eisen sind Lautsch und Tammann[341]) zu dem interessanten Ergebnis gekommen, daß die beiden Metalle eine Verbindung (unbekannter Zusammensetzung) bilden, die auch bei 1800° nur sehr langsam entsteht und sehr langsam zerfällt. Ließe sich die Bildung dieser Verbindung — durch sehr beschleunigtes Arbeiten — ganz unterdrücken, so würden Molybdän und Eisen zwei Reihen von Mischkristallen mit einer erheblichen Lücke und einem eutektischen Punkt bei 1310° bilden. Das Auftreten der Verbindung Mo_xFe_y — in wechselnden Mengen je nach der Temperatur und der Erhitzungsdauer — bedingt aber, daß das Zustandsdiagramm dieser beiden Elemente dem eines ternären Systems entspricht, wodurch die Deutung der Erstarrungslinien und der Struktur der Legierungen sehr erschwert ist; volle Aufklärung, sowie Kritik der älteren Untersuchungen (Guillet, Les aciers speciaux, S. 53, Vigouroux[323])) konnte nicht erhalten werden.

Im System Molybdän-Kobalt bilden sich nach den Untersuchungen von Raydt und Tammann[407]) aus kobaltreichen Schmelzen Mischkristalle, die bis zu 28 Proz. Mo enthalten; aus Schmelzen von 37 bis 60 Proz. Mo scheidet sich primär eine Verbindung MoCo ab, während aus noch molybdänreicheren Schmelzen primär Molybdän kristallisiert. Die kobaltreichen Legierungen sind magnetisch.

Die Legierungen des Molybdäns mit Aluminium haben Guillet[259]) und Schirmeister[422]) etwas näher untersucht, während Arrivant[324]) die Molybdän-Manganlegierungen eingehend beschrieb. Aus rein chemischen Reaktionen wird die Existenz zahlreicher fester Verbindungen von Mo mit Al und Mn gefolgert.

Kurze Angaben finden sich noch über Legierungen von Molybdän mit Nickel, Platin, Chrom, Wolfram, Uran, Antimon, Wismut, Blei, Kupfer sowie schließlich über ternäre Legierungen.

Von technischer Bedeutung sind die Legierungen des Molybdäns mit Eisen (Ferromolybdän) sowie mit Nickel und Chrom; sie werden zur Herstellung von Molybdänstählen verwendet. Über die Fabrikation dieser technisch wertvollen Molybdänlegierungen hat Mennicke[407g]) Bericht erstattet.

Literatur.

1790—1794.

1) Hjelm, Crells Ann. 1790, I, 39; 1791, I, 179, 248, 266, 353, 429; II, 59; 1792, I, 260; II, 358; 1794, I, 238.

1795—1797.

2) Hatchett, Phil. Trans. **85**, 323; Crells Ann. 1797, I, 314, 417, 498.

1803.

3) Bucholz, Scher. Journ. **9**, 485; Gehl. Ann. **4**, 598.

1816.

4) Clarke, Ann. chim. phys. [2] **3**, 55.

1817 u. ff.

5) Berzelius, Schweiggers Journ. **22**, 51; Ann. chim. phys. [2] **17**, 5 (1821); Pogg. Ann. **4**, 153 (1825); **6**, 331, 369 (1826); **7**, 261 (1826).

1818.

6) Berzelius, Afhand. i. Fys. Kem. och Min. 5. del. Stockholm 1818, S. 475.

1820.

7) Brandes, Schweigg. Journ. **29**, 325, 331.

1825.

8) Berzelius, Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. 1825, S. 125 (Oxydationsstufen von Mo); ebenda S. 300 u. Pogg. Ann. **7**, 262 (1826) (Schwefelverb. von Mo).

9) Berzelius, Ann. chim. phys. [2] **29**, 369; Berz. Jahresber. **5**, 127 (1826).

1826.

10) Berzelius, Pogg. Ann. **6**, 384.

1829.

11) Berzelius, Kon. Svenska Vet. Akad. Handl. 1829, St. 1; Pogg. Ann. **16**, 385.

1835.

12) s. 15).

13) Kastner, Kastn. Arch. **26**, 465.

1836.

14) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **62**, 385.

15) Heine, J. prakt. Chem. **9**, 204.

1840.

16) Regnault, Ann. chim. phys. [2] **73**, 5.

17) de la Rive u. Marcet, Ann. chim. phys. [2] **75**, 113.

1842.

18) Damour u. Descloizeaux, Ann. chim. phys. [3] **5**, 445.

1843.

19) Anderson, Berz. Jahresber. **22**, 161.

1844.

20) Berzelius, Lehrbuch Bd. II, S. 344.

1847.

21) v. Kobell, J. prakt. Chem. **41**, 158.

1848.

22) Svanberg u. Struve, Kon. Svenska Vet. Akad. Handl. 1848, I, 9; J. prakt. Chem. **44**, 257.

23) H. Rose, Pogg. Ann. **75**, 319.

24) Struve, J. prakt. Chem. **44**, 299; **54**, 288.

1850.

25) Hirzel, Z. Pharm. 1850, S. 2.

26) Berlin, J. prakt. Chem. **49**, 444.

1851.

27) Mazade, Compt. rend. **32**, 685.
28) Mauriti, Jahrb. prakt. Pharm. **23**, 138.
29) Sonnenschein, J. prakt. Chem. **53**, 339.
30) Hausmann, Gött. Nachr. 1851, Nr. 16, S. 217.

1852.

31) Elbers, Ann. Chem. **83**, 215.
32) Delffs, Pogg. Ann. **85**, 450.
33) Buchner u. Mahla, Ann. Chem. **83**, 320.
34) Christl, Dingl. polyt. J. **124**, 398.
35) Wittstein, Repert. [2] **73**, 155.
36) Flückiger, Pogg. Ann. **86**, 594.
37) Hirzel, Einwirk. d. Quecksilberoxyds auf NH_3. Leipzig 1852; Ann. Chem. **84**, 261.
38) Manross, Ann. Chem. **82**, 358.

1853.

39) Zenker, J. prakt. Chem. **58**, 486.

1854.

40) Struve, Bull. Acad. Petersb. **12**, 142; J. prakt. Chem. **61**, 453.
41) Lotz, Ann. Chem. **91**, 49.

1855.

42) Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen S. 167, 170.
43) Wöhler, Ann. Chem. **95**, 372.
44) Wöhler u. Uslar, Ann. Chem. **94**, 256.
45) Marignac, Arch. sci. phys. nat. **14**, 271.
46) Smith, Amer. Journ. sci. [2] **20**, 245.

1856.

47) Wöhler, Ann. Chem. **100**, 376.
48) Keferstein, Pogg. Ann. **99**, 275.

1857.

49) Blomstrand, J. prakt. Chem. **71**, 449.
50) Uhrlaub, Pogg. Ann. **101**, 624 u. Diss. Göttingen 1859.
51) Tuttle, Ann. Chem. **101**, 285.
52) Debray, Compt rend. **45**, 1020.
53) Schiff, Lieb. Ann. **102**, 116.

1858.

54) Brunner, Dingl. polyt. J. **150**, 372.
55) Debray, Compt. rend. **46**, 1095.
56) Geuther, Lieb. Ann. **106**, 239.
57) Debray, Compt. rend. **46**, 302, 732.
58) Woehler, Lieb. Ann. **108**, 258.

1859.

59) Blomstrand, J. prakt. Chem. **77**, 96.
60) Woehler u. Rautenberg, Ann. Chem. **109**, 374.
61) Bodenstab, J. prakt. Chem. **78**, 186.
62) Buff u. Wöhler, Ann. Chem. **110**, 264.
63) Dauber, Pogg. Ann. **107**, 267.

1860.

64) Gentele, J. prakt. Chem. **81**, 411.
65) v. Rath, Pogg. Ann. **110**, 101.
66) Wöhler n. Rautenberg, Ann. Chem. **114**, 119.
67) Uelsmann, Ann. Chem. **116**, 125.

1861.

68) Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861.
69) Blomstrand, J. prakt. Chem. **82**, 433.
70) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **112**, 160.
71) Chydenius, Pogg. Ann. **119**, 43.
72) Werther, J. prakt. Chem. **83**, 195.
72a) Steinacker, Molybdänverbindungen. Diss. Göttingen.

1862.

73) Schultze, Diss. Göttingen 1862; Ann. Chem. **126**, 49 (1863).

1863.

74) Braun, Z. analyt. Chem. **2**, 36; **6**, 86 (1867); J. prakt. Chem. **89**, 125.
75) Safárik, Wien. Akad. Ber. **47**, 256.

1864.

76) Skeys, Bull. soc. chim. [2] **2**, 30.
77) Graham, J. Chem. Soc. [2] **2**, 318.
78) Classen, J. prakt. Chem. **93**, 446.
79) Oettinger, Z. Chem. 1864, S. 440.
80) Siewert, Z. ges. Naturwiss. **23**, 5.

1865.

81) Delafontaine, Arch. sci. phys. nat. [2] **23**, 5; J. prakt. Chem. **95**, 136.

1866.

82) Rammelsberg, Pogg. Ann. **127**, 281.
83) Rammelsberg, Pogg. Ann. **128**, 311.
84) v. Zepharovich, Wien. Akad. Ber. **54**, 278.

1867.

85) Ullik, Wien. Akad. Ber. **55**, Mai; Ann. Chem. **144**, 204, 320.
86) Delafontaine, Arch. sci. phys. nat. [2] **30**, 232.
87) des Cloizeaux, Mem. sav. Acad. Paris **18**, 535.

1868.

88) Debray, Compt. rend. **66**, 732.
89) Loughlin, Amer. J. sci. (Sill.) [2] **45**, 131.
90) v. Zepharovich, Wien. Akad. Ber. **58**, 112.
91) Flemming, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. **4**, 33.

1869.

92) Ullik, Wien. Akad. Ber. **60**, 295; Ann. Chem. **153**, 373 (1870).

1870.

93) Schönn, Z. analyt. Chem. **9**, 41, 311.

1871.

94) Michaelis, Jenaische Z. f. Med. u. Naturw. **7**, 110.
95) Schultz-Sellak, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 14.

1872.

96) Atterberg, Några Bidrag till Kännedomen om Molybdän. Akadem. Afhandl. Upsala, Stockholm 1872. (Die schwer zugängliche Schrift besitzt die Dtsch. Chem. Ges.)
97) Kämmerer, J. prakt. Chem. [2] **6**, 358.

1873.

98) L. Meyer u. R. Haas, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 991.
99) Liechti u. Kempe, Ann. Chem. **169**, 344.

100) Cronander, Bull. soc. chim. [2] **19**, 500.
101) Atterberg, Kon. Svenska Vet. Akad. Handl. **12**, Nr. 5, 30.
102) Widmann, Bull. soc. chim. [2] **20**, 64.

1874.

103) Jean, Compt. rend. **78**, 1436.
104) Phipson, Chem. News **30**, 33.
105) Maschke, Z. analyt. Chem. **12**, 384.

1875.

106) Werncke, Z. analyt. Chem. **14**, 14.

1877.

107) Clarke u. Marsh, Amer. J. sci. (Sill.) [3] **14**, 281.
108) Fairley, J. Chem. Soc. 1877, 142.
108a) Gibbs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1385; Amer. J. sci. (Sill.) [3] **14**, 62.

1878.

109) Lockyer, Proc. Roy. Soc. Lond. **27**, 279.
110) Bleekrode, Phil. Mag. [5] **5**, 375, 439.
111) Carnelley, J. Chem. Soc. **33**, 273.
112) Schröder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 2211.
113) Püttbach, Diss. Tübingen 1878; Lieb. Ann. **201**, 123 (1880).

1879.

114) Piutti, Gazz. chim. ital. **9**, 538.

1880.

115) Schulze, J. prakt. Chem. [2] **21**, 434.
116) Schulze, J. prakt. Chem. [2] **21**, 407.
117) Schucht, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **39**, 121.

1881.

118) Mauro u. Danesi, Z. analyt. Chem. **20**, 507.
119) Mauro u. Panebianco, Gazz. chim. ital. **11**, 501.
120) Mauro, Gazz. chim. ital. **11**, 214.
121) Krutwig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 304.

1882.

122) Koch, Z. Kryst. **6**, 389.
123) Parmentier, Compt. rend. **95**, 839.
123a) Parmentier, Compt. rend. **94**, 1713.

1883.

124) A. u. E. Scacchi, Atti Napoli 1883 (II), 1; Z. Kryst. **14**, 523.
125) Schucht, Chem. News **47**, 209.

1884.

126) v. d. Pfordten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 732.
127) Page, Lieb. Ann. **225**, 196.
128) v. d. Pfordten, Lieb. Ann. **222**, 137.
129) Krüss, Ann. Chem. **225**, 1.
130) Haushofer, Z. Kryst. **8**, 379.

1885.

131) Smith u. Hoskinson, Amer. Chem. J. **7**, 90.
132) Kulisch, Lieb. Ann. **231**, 327.
133) Eder, Monatsh. Chem. **6**, 495.
134) Vater, Z. Kryst. **10**, 392.
135) Baerwald, Diss. Berlin 1885; Chem. Centralbl. 1885, 424.
136) Smith, Amer. Chem. J. **7**, 329.

1887.

137) Hiortdahl, Z. Kryst. **12**, 411.
138) Muthmann, Lieb. Ann. **238**, 108.
139) Scacchi, Atti dei Linc. [4] Mem. **4**, 473; Z. Kryst. **18**, 91 (1891).
140) Walden, Z. phys. Chem. **1**, 529; **2**, 49.
141) Muthmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 983.
142) Scacchi, Atti Accad. d. Linc. [4] Mem. **4**, 489.
143) Mauro, Atti Accad. d. Linc. [4] Mem. **4**, 481 (= 146).
143a) Tammann, Mém. de l'Acad. Petersb. (7) **35**.

1888.

144) Quantin, Compt. rend. **106**, 1075.
145) Vivier, Compt. rend. **106**, 601.
146) Mauro, Gazz. chim. ital. **18**, 120 (= 143).
147) s. 139).
148) Coloriano, Bull. soc. chim. [2] **50**, 451.
149) Winssinger, Bull. acad. roy. Belg. [3] **15**, 390.
150) Hampe, Chem. Ztg. **12**, 4, 23, 106, 122.

1889.

151) de Schulten, Bull. soc. min. de France **12**, 545.
152) Mauro, Gazz. chim. ital. **19**, 179; Atti Accad. dei Linc. [4] Mem. **5**, 398.
153) Zsigmondi, Dingl. polyt. J. **273**, 29.
154) Warren, Chem. News **60**, 187.
155) Wyrouboff, Bull. soc. min. de France **12**, 60.
156) Muthmann, Z. Kryst. **15**, 387.

1890.

157) Sternberg u. Deutsch, D.R.P. 69704; Dingl. polyt. J. **289**, 288 (1893).
158) Smith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 2276.
159) Mauro, Gazz. chim. ital. **20**, 109.

1891.

160) Warren, Chem. News **64**, 75.
161) Nichols u. Snow, Phil. Mag. [5] **32**, 401.
162) Liebert, Diss. Halle 1891.
163) Cammerer, Chem. Ztg. 1891, S. 957.
164) Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 3074.
165) Retgers, Z. phys. Chem. **8**, 6.
166) Smith u. Bradbury, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2930.
167) Péchard, Compt. rend. **112**, 720, 1060; **114**, 1358, 1481 (1892); **115**, 227 (1892); Zusammenfassung Ann. chim. phys. [6] **28**, 573 (1892).
168) Dufet, Bull. soc. min. de France **14**, 215; Z. Kryst. **22**, 594 (1894).

1892.

169) Montemartini, Gazz. chim. ital. **22**, I, 384.
170) Smith, Z. anorg. Chem. **1**, 360.
171) Mauro, Z. anorg. Chem. **2**, 25.
172) Rauter, Lieb. Ann. **270**, 236.
173) Piccini, Z. anorg. Chem. **1**, 51.
174) Retgers, Z. phys. Chem. **10**, 529.
175) Péchard, Compt. rend. **114**, 1358.
176) Péchard, Compt. rend. **114**, 173.

1893.

177) Moissan, Compt. rend. **116**, 1225.
178) Smith u. Oberholtzer, Z. anorg. Chem. **4**, 236.
179) Péchard, Ann. chim. phys. [6] **28**, 537.
180) Schrader, Diss. Kiel 1893; Curtius u. Schrader, J. prakt. Chem. [2] **50**, 311.

181) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **4**, 361.
182) Wyrouboff, Bull. soc. min. de France **13**, 77.
183) Mauro, Atti Accad. d. Linc. [5] **2**, II, 382.
184) Möller, Z. phys. Chem. **12**, 562.
185) Smith u. Lenher, Z. anorg. Chem. **4**, 374.
186) Liesegang, Phot. Arch. **34**, 179, 193.

1894.

187) Emich, Monatsh. f. Chem. **15**, 375.
188) de Benneville, J. Amer. Chem. Soc. **16**, 735.
189) Smith u. Burr, J. Amer. Chem. Soc. **16**, 577.
190) Smith u. Sargent, Z. anorg. Chem. **6**, 384.
191) Péchard, Compt. rend. **118**, 804.
192) Smith u. Shinn, Z. anorg. Chem. **7**, 47.
193) Smith u. Oberholtzer, Z. anorg. Chem. **5**, 66.
194) Read, J. Chem. Soc. **65**, 313.
195) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **7**, 176.
196) Michel, Bull. soc. min. de France **17**, 612.
197) Alvisi, Gazz. chim. ital. **24**, I, 523.
198) Fock, Z. Kryst. **22**, 32.
199) Smith u. Fleck, Z. anorg. Chem. **7**, 351.

1895.

200) Moissan, Compt. rend. **120**, 1320; Bull. soc. chim. [3] **13**, 966.
201) Ehrenfeld, J. Amer. Chem. Soc. **17**, 381.
202) Friedheim u. Euler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2061.
203) Gibbs, Amer. Chem. J. **17**, 167.
204) Blair u. Whitfield, J. Amer. Chem. Soc. **17**, 747.
205) Seubert u. Pollard, Z. anorg. Chem. **8**, 296.
206) Traube, Z. anorg. Chem. **8**, 12.
207) Westphal, Diss. Berlin 1895.
208) Niewenglowski, Eders Jahrb. f. Phot. 1895, S. 25.
209) Marchetti, Z. anorg. Chem. **10**, 66.
210) Vandenberghe, Z. anorg. Chem. **10**, 47.
211) Stavenhagen u. Engels, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2280.
211a) Marckwald, Molybdate des Co, Ni, Mn, Fe, Al u. Cr. Diss. Basel (Berlin) 1895.
211b) Gibbs, Amer. Chem. J. **17**, 73.

1896.

212) Vandenberghe, Z. anorg. Chem. **11**, 385.
213) Vandenberghe, Z. anorg. Chem. **11**, 397.
214) Guichard, Compt. rend. **122**, 1270; Ann. chim. phys. [7] **23**, 498 (1901).
215) Férée, Compt. rend. **122**, 733.
216) Guichard, Compt. rend. **123**, 821; Ann. chim. phys. [7] **23**, 498 (1901).
217) v. d. Heide u. Hofmann, Z. anorg. Chem. **12**, 277.
218) Sabatier u. Senderens, Ann. chim. phys. [7] **7**, 348.
219) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **11**, 225.
220) Jörgensen, Tidsskr. Phys. og Kem. **1**, 187; (Ref.: Chem. Ztg. Rep. **20**, 225).
221) Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 37.
222) Heidenreich, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 1585.
223) Hofmann, Z. anorg. Chem. **12**, 55.

1897.

224) Guichard, Compt. rend. **125**, 26, 105.
225) Gooch u. Fairbanks, Z. anorg. Chem. **13**, 101.
226) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **15**, 180.
227) Rosenheim u. Woge, Z. anorg. Chem. **15**, 283.
228) Miolati u. Alvisi, Atti Accad. d. Linc. [5] **6**, II, 376.
229) Weinland u. Sommer, Z. anorg. Chem. **15**, 42.
230) Moissan, Compt. rend. **125**, 839.
230a) Péchard, Compt. rend. **125**, 31.

1898.

231) Muthmann u. Nagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2009.
232) Gooch u. Norton, Z. anorg. Chem. **18**, 312.
233) Bernfeld, Z. phys. Chem. **25**, 46.
234) Ohly, Chem. Ztg. **22**, 40.
235) Muthmann u. Nagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1836.
236) Muthmann u. Nagel, Z. anorg. Chem. **17**, 73.
237) Melikoff u. Pissarjewsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 631.
238) Schilow, Z. phys. Chem. **27**, 513.
238a) Rosenheim u. Itzig, Z. anorg. Chem. **16**, 81.

1899.

239) Stavenhagen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 3065.
240) Meyer, Wied. Ann. **68**, 324.
241) Cussak, N. Jahrb. Min. 1899, I, 196.
242) Guichard, Compt. rend. **129**, 1239.
243) Guichard, Compt. rend. **129**, 722.
244) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **21**, 15.
245) Vigouroux, Compt. rend. **129**, 1239.
246) Melikoff u. Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. **19**, 405.
247) Marchetti, Z. anorg. Chem. **19**, 390.
248) Kohlschütter u. Hofmann, Lieb. Ann. **307**, 314.

1900.

249) Guichard, Compt. rend. **131**, 998.
250) Rogers u. Mitchell, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 350.
251) Rydberg, Z. phys. Chem. **33**, 353.
252) Sargent, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 783.
253) Guichard, Compt. rend. **130**, 137.
254) Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3698.
255) Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. **24**, 108.
256) Rügenberg u. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 772.
257) Manassewitsch, Diss. Bern 1900.
257a) Friedheim u. Samelson, Z. anorg. Chem. **24**, 67.
257b) Kurnakow, Chem. Ztg. **14**, 113.

1901.

258) Defacqz u. Guichard, Ann. chim. phys. [7] **24**, 139.
259) Guillet, Compt. rend. **132**, 1322; **133**, 291.
260) Guichard, Ann. chim. phys. [7] **23**, 498.
261) Nordenskjöld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1572.
262) Klason, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 148.
263) Bailhache, Compt. rend. **132**, 475.
264) Klason, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 153.
265) Klason, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 158.
266) Renz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2765; **36**, 4394.
267) Kollock u. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **23**, 669.
268) Tucker u. Moody, Proc. Chem. Soc. **17**, 129; J. Chem. Soc. **81**, 14 (1902).
269) Brode, Z. phys. Chem. **37**, 299.
270) Bailhache, Compt. rend. **133**, 1210.
271) Péchard, Compt. rend. **132**, 628.
271a) Egli bei R. Lorenz, Elektrochem. Praktikum, Göttingen 1901, S. 181.

1902.

272) Stavenhagen u. Schuchard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 909.
273) Kalischer, Diss. Berlin 1902.
274) Bailhache, Compt. rend. **135**, 862.
275) Streintz, Ann. Phys. [4] **9**, 854.
276) Baragiola, Diss. Bern 1902.
277) Kulka, Diss. Bern 1902.

278) Asch, Diss. Berlin 1902.
279) Kasanetzky, J. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 383.
280) Friedheim u. Hoffmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 791.
280a) Gooch u. Pulman, Z. anorg. Chem. **29**, 353.

1903.

281) Chilesotti, Atti Accad. dei Lincei [5] **12**, II, 22, 67.
282) Henderson, Proc. Chem. Soc. **19**, 245.
283) Stevanovič, Z. Kryst. **37**, 254.
284) Bailhache, Compt. rend. **135**, 862.
285) Reichard, Chem. Ztg. **27**, 1.
286) Rosenheim u. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 427.
287) Rosenheim u. Davidsohn, Z. anorg. Chem. **37**, 314.
288) de Schulten, Bull. soc. min. de France **26**, 6.
289) Terwelp, Diss. Berlin 1903.
290) Riederer, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 907.
291) Miller u. Frank, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 919.
292) Rosenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 752.
293) Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 638.
294) Spiegel u. Maas, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 512.
295) M. K. Hoffmann, Diss. Bern 1903 (Leipzig).
296) Delépine, Bull. soc. chim. [3] **29**, 1166.
297) Titoff, Z. phys. Chem. **45**, 641.

1904.

298) Weiß u. Aichel, Lieb. Ann. **337**, 370.
299) Braun, Diss. Berlin 1904.
300) Milbauer, Z. anorg. Chem. **42**, 433.
301) Guertler, Z. anorg. Chem. **40**, 231.
302) Briggs, J. Chem. Soc. **85**, 674.
303) Hoffmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3324.
304) Hall, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1244.
305) Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1095.
306) Biltz, Nachr. K. Ges. Wiss. Gött. 1904, S. 1.
306a) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. **34**, 201.
306b) Friedheim u. Allemann, Mitt. naturf. Ges. Bern 1904, S. 23.

1905.

307) Rosenheim u. Braun, Z. anorg. Chem. **46**, 311.
308) Matignon u. Desplantes, Compt. rend. **140**, 853.
309) Weinland u. Knöll, Z. anorg. Chem. **44**, 81.
310) Chilesotti, Gazz. chim. ital. **34**, II, 493.
311) Sand u. Burger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3384.
312) Bailhache, Bull. soc. chim. [3] **33**, 439.
313) Beckmann, Z. phys. Chem. **53**, 129.
314) Hüttner u. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 215.
315) Junius, Z. anorg. Chem. **46**, 428; Diss. Berlin 1905.
316) Glaßmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 193.
317) Miller u. Cruser, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 116.
318) Ruff u. Eisner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 742.
319) Chilesotti u. Rozzi, Gazz. chim. ital. **35**, I, 228.
319a) Marino, Gazz. chim. ital. **35**, II, 193.

1906.

320) Biltz u. Gärtner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3370.
321) Binet du Jassonneix, Compt. rend. **143**, 169.
322) Moissan, Compt. rend. **142**, 425.
323) Vigouroux, Compt. rend. **142**, 889, 928.
324) Arrivant, Compt. rend. **143**, 285, 464.
325) Rosenheim u. Koss, Z. anorg. Chem. **49**, 148.

326) Guichard, Compt. rend. **143**, 744.
327) Sand u. Burger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1761.
328) Davis, J. Chem. Soc. **89**, 1575.
329) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **50**, 320.
330) Boeke, Z. anorg. Chem. **50**, 355.
331) Boeke, Z. phys. Chem. **56**, 686.
332) Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2038.
333) Goßner, Z. Kryst. **42**, 481.
334) Jacobsohn, Diss. Berlin 1906.
335) Watts, Trans. Amer. Electroch. Soc. **9**, 106.
336) Biltz u. Geibel, Nachr. K. Ges. Wiss. Gött. 1906, S. 141.
337) Koenigsberger u. Reichenheim, N. Jahrb. Min. **2**, 20.
338) Chilesotti, Z. Elektrochem. **12**, 146, 173, 197.
339) Mazzucchelli u. Barbero, Atti Accad. Linc. [5] **15**, II, 35, 109.
339a) Friedheim u. Keller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4301.

1907.

340) Muthmann u. Mai, Lieb. Ann. **355**, 100.
341) Lautsch u. Tammann, Z. anorg. Chem. **55**, 386.
342) Ruff u. Eisner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2926.
343) Sand u. Maas, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4504.
344) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **54**, 97.
345) Graham, J. Franklin Inst. **163**, 69.
346) Sand u. Eisenlohr, Z. anorg. Chem. **52**, 68, 87.
347) Ruff, Z. angew. Chem. **20**, 1217.
348) Hönigschmid, Monatsh. Chem. **28**, 1017; Bull. soc. chim. [4] **3**, 577.
349) Defacqz, Compt. rend. **144**, 1424.
350) Mazzucchelli, Gazz. chim. ital. **37**, II, 326.
351) Guichard, Bull. soc. chim. [4] **1**, 446.
352) Weinland u. Kühl, Z. anorg. Chem. **54**, 259.
353) Burger, Diss. Basel 1907.
354) Milbauer, Z. phys. Chem. **57**, 649.
354a) Hall, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 720.

1908.

355) Nicolardot, Industrie des Métaux secondaires etc. Paris, O. Doin, 1908, S. 83.
356) Watts u. Breckenbridge, Elektrochem. Ind. **6**, 239.
357) Neumann, Z. Elektrochem. **14**, 169.
358) Nordmeyer, Ber. Dtsch. Phys. Ges. **6**, 202.
359) Maas u. Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1500.
360) Maas u. Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1861.
361) Rosenheim u. Garfunkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 2386.
362) Maas u. Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3367.
363) Groschuff, Z. anorg. Chem. **58**, 113.
364) Moody, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **25**, 76.
365) Watts, Bull. Univ. Wisconsin Nr. 145 (Ref. Chem. Centralbl. 1908, I, 598).
366) Henderson u. Galletly, J. soc. chem. Ind. **27**, 389.

1909.

367) Rosenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 149.
368) Rosenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2295.
369) Maas u. Sand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2642.
370) Rosicky, Z. Kryst. **42**, 376.
371) Winkler, Diss. Zürich 1909.
372) Ephraim u. Brand, Z. anorg. Chem. **64**, 258; Brand, Diss. Bern 1905.
373) Ephraim u. Herschfinkel, Z. anorg. Chem. **64**, 263; Herschfinkel, Diss. Bern 1907.
374) Blackman, J. of Phys. Chem. **13**, 144.
374a) Pring u. Fielding, J. Chem. Soc. **95**, 1497.

1910.

375) v. Wartenberg, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 121.
376) Ruff u. Goecke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1564.
377) Richards u. Jackson, Z. phys. Chem. **70**, 414.
378) Rosenheim u. Kohn, Z. anorg. Chem. **66**, 1.
379) Michael u. Murphy, Amer. Chem. J. **44**, 365.
380) Garfunkel, Diss. Berlin 1910.
381) Rosenheim, Garfunkel u. Kohn, Z. anorg. Chem. **65**, 166.
382) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **66**, 95.
383) Wöhler u. Engels, Kolloidchem. Beihefte **1**, 454; Z. Elektrochem. **16**, 693.
384) Mazzucchelli u. Zangrilli, Gazz. chim. ital. **40**, II, 49.
385) Camboulives, Compt. rend. **150**, 175.
386) Mond, Hirtz u. Cowap, Z. anorg. Chem. **68**, 207.
387) Wolframlampen A. G., D.R.P. 237014.
388) Ampère-Ges. m. b. H., Er. Müller, D.R.P. 240989.
389) Fink, Amer. Electroch. Soc. **17**, 232; Chem. News **104**, 34.
390) Coblentz, J. Frankl. Inst. **170**, 169.
391) Honda, Ann. Phys. [4] **32**, 1027.
392) Mixter, Amer. J. sci. (Sill.) [4] **29**, 488.
393) Somerville, Phys. Rev. **30**, 268, 532; **31**, 261, 1911.
393a) Kuessner, Z. Elektrochem. **16**, 754.

1911.

394) Lederer, Diss. München, Techn. Hochsch. 1911.
395) Ott, Diss. München, Techn. Hochsch. 1911.
395a) Koenigsberger u. Weiss, Ann. Phys. [4] **35**, 1; **38**, 696.
395b) Winne u. Dantsizen, J. of Ind. and Engin. Chem. **3**, 770.

1912.

396) Koppel, Z. anorg. Chem. **77**, 289.
397) Wempe, Z. anorg. Chem. **78**, 298.
398) Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 246377 u. 246554.
399) Le Blanc u. Weyl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2300.
400) Owen, Ann. Phys. [4] **37**, 657.
401) Amadori, Atti Accad. dei Lincei [5] **21**, I, 667.
402) Abel, Z. Elektrochem. **18**, 705.
402a) Weigand, Z. wiss Photogr. **11**, 261.
402b) Heaps, Phil. Mag. [6] **24**, 813.
402c) Ruder, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 387.
402d) Coolidge, J. Ind. and Engin. Chem. **4**, 2.
402e) Melikow, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 608.
402f) Kafka, Z. analyt. Chem. **51**, 482.
402g) Fischer u. Weise, Z. analyt. Chem. **51**, 537.
402h) Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 250377, 259648, 259649.
402i) Waidner u. Burgess, Measurement of high Temp. (1912) S. 446 u. 493.
402k) v. Pirani u. Meyer, Ber. Dtsch. Phys. Ges. **14**, 426.

1913.

403) Hilpert u. Ornstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1669.
404) Rosenheim u. Felix, Z. anorg. Chem. **79**, 292.
405) Copaux, Compt. rend. **156**, 1771.
406) Amadori, Atti Accad. d. Lincei [5] **22**, I, 453, 609.
407) Dittler, Z. Kryst. **53**, 158.
407a) Dewar, Proc. Roy. Soc. A. **89**, 158.
407b) Dima, Compt. rend. **157**, 590.
407c) Lloyd, J. of Phys. Chem. **17**, 592.
407d) Kedesdy, Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt **31**, 173.
407e) Komarowsky, Chem. Ztg. **37**, 957.
407f) Pozzi-Escot, Bull. soc. chim. [4] **13**, 402, 1042.
407g) Mennicke, Elektrochem. Z. **20**, 181, 215, 250, 271.

407h) Abel u. Baum, Monatsh. Chem. **34**, 425, 821.
407i) Barbieri, Atti Accad. d. Lincei [5] **22**, I, 781.
407k) Wedekind, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1198.
407l) Raydt u. Tammann, Z. anorg. Chem. **83**, 246.

1914.

408) van Klooster, Z. anorg. Chem. **85**, 49.
409) Colani, Compt. rend. **158**, 499.
410) Paal u. Brünjes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2214.
411) Olsson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 917.
412) Olsson, Z. anorg. Chem. **88**, 49.
413) Rosenheim u. Dehn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 392; Dehn, Diss. Berlin 1915.
414) Mazzucchelli u. Ranucci, Gazz. chim. ital. **43**, II, 116, 426.
415) Dittler, Z. Kryst. **54**, 332.
416) Moseley, Phil. Mag. [6] **27**, 703.
417) Collet, Compt. rend. **158**, 1994.
418) Gottstein, Ann. Phys. [4] **43**, 1079.
419) Wegelin, Kolloid-Ztschr. **14**, 65.
420) Amadori, Atti Accad. d. Lincei [5] **23**, I, 707, 800.
421) Eggert, Z. Elektrochem. **20**, 370.
422) Schirmeister, Stahl u. Eisen **35**, 649, 873, 996.
422a) Barbieri, Atti Accad. d. Lincei [5] **23**, II, 357.
422b) Barbieri, Atti Accad. Lincei [5] **23**, I, 854.

1915.

423) Wedekind u. Horst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 105.
424) Paal u. Büttner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 220.
425) Richards u. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 470.
426) Rosenheim u. Triantaphyllides, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 582; Triantaphyllides, Diss. Berlin 1915.
427) Brown, J. Ind. and Engin. Chem. **7**, 213.
428) Prescott, Analyst **40**, 390.
429) Armstrong, J. Ind. and Engin. Chem. **7**, 764.
430) Rosenheim u. Dehn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 1167.
431) Jaffé, Ann. Phys. [4] **45**, 1217.
432) Malmer, Phil. Mag. [6] **28**, 787.
433) Freundlich u. Leonhardt, Kolloidchem. Beih. **7**, 172.
434) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139.
435) Marbaker, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 86.
436) Wintgen, Kolloidchem. Beih. **7**, 251.
437) Voigtländer u. Lohmann, D.R.P. 286184, 289066, 292304, 295656.
438) Mawrow u. Nikolow, Z. anorg. Chem. **92**, 135.

1916.

439) Friedrich, Chem. Ztg. **40**, 560, 718; **41**, 674.
440) Kinder, Stahl u. Eisen **36**, 1094.
441) Rubricius, Chem. Ztg. **40**, 717.
442) Stamm, Chem. Ztg. **40**, 717.
443) Siegbahn u. Friman, Ann. Phys. [4] **49**, 611.
444) de Broglie, Compt. rend. **163**, 87.
445) Barbieri, Atti Accad. d. Lincei [5] **25**, I, 775.
446) Mawrow u. Nikolow, Z. anorg. Chem. **95**, 188.
447) Hamburger, Chem. Weekblad **13**, 2.
448) Podszus, D.R.P. 290606, 293963.
449) Le Roy Mc Cay u. Furman, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 640.
450) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 139.
451) Wedekind u. Pintsch A.-G., D.R.P. 294267.

1917.

452) Schaller, Chem. News **116**, 94; Z. angew. Chem. 1918, II, 213.
453) Colani, Compt. rend. **165**, 185.
454) Wagner, Phys. Ztschr. **18**, 405, 432, 461, 488.
455) Aurén, Phil. Mag. [6] **33**, 471.
456) Waterman, Phil. Mag. [6] **33**, 225.
457) Beckmann, Phys. Ztschr. **18**, 507.
458) Vivario u. Wagenaar, Pharm. Weekbl. **54**, 157.
459) Jaeger, Z. anorg. Chem. **101**, 1.
460) K. Wolf, Diss. Aachen, Techn. Hochschule 1917.

1918.

461) Rudnick u. Cooke, J. Ind. and Engin. Chem. **9**, 109.
462) Lenher u. Schultz, J. Ind. and Engin. Chem. **9**, 684.
463) Puhlmann, J. wiss. Photogr. **17**, 97.
464) Strebinger, Österr. Chem. Ztg. [2] **20**, 226.
465) Jamieson, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 246.
466) Travers, Compt. rend. **165**, 365.
467) Malowan, Chem. Ztg. **42**, 420.

1919.

468) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **105**, 26.
469) Schad u. Hidnert, J. Frankl. Inst. **187**, 112 (Ref. Chem. Centralbl. 1919, III, 371).
470) Malowan, Z. anorg. Chem. **108**, 73.
471) Koppel, Chem. Ztg. 1919, S. 777.
472) Holborn, Z. Elektrochem. **25**, 234; Ann. Phys. [4] **59**, 145.

Abgeschlossen im Dezember 1919.

I. Koppel.

Kolloidchemie des Molybdäns.

Kolloides Molybdän. Es ist bisher noch nicht gelungen, durch ein geeignetes Kondensationsverfahren, z. B. mittels Reduktion der Lösungen von Molybdänsalzen bis zum Metall — auf welchem Wege die bekanntesten und auch am meisten untersuchten Lösungen kolloider Metalle (Gold, Silber, Platin usw.) hergestellt worden sind — auch zu Lösungen von kolloidem Molybdän zu gelangen.

Lösungen von kolloidem Molybdän lassen sich vielmehr nur durch Dispersionsverfahren erhalten, und zwar sowohl durch mechanisch-chemische als auch durch elektrische Dispersion. Von den Herstellungsweisen kolloider Lösungen auf dem Wege der mechanisch-chemischen Zerteilung eignet sich nur das von Kužel[1]) angegebene Verfahren (vgl. „Kolloidchemie des Chroms" S. 468).

Von den elektrischen Dispersionsmethoden kommt für das Molybdän hauptsächlich die von Svedberg[2]) ausgearbeitete in Betracht, auf welche ebenfalls schon bei der Besprechung der Kolloidchemie des Chroms eingegangen wurde (S. 469). Das Molybdän ist nach diesem Verfahren als Isobutylalkosol erhalten worden, das im durchfallenden Lichte braunschwarze, im reflektierten Lichte schwarze Färbung zeigt und unbegrenzte Stabilität besitzt.

Kolloides Molybdäntrihydroxyd und -tetrahydroxyd. Bei der Reduktion von Verbindungen des sechswertigen Molybdäns, den Molybdaten, in wässeriger Lösung mittels Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Palladium nach dem Verfahren von Paal[17]) gelangt man zu kolloiden Molybdänoxydhydraten des vierwertigen und dreiwertigen Elements (vgl. S. 525). Das Allgemeine und Grundsätzliche des erwähnten Verfahrens von Paal wurde bereits in dem Abschnitt „Kolloidchemie des Chroms" (S. 471) behandelt.

Durch Messung des bei der Reduktion einer wässerigen Ammoniummolybdatlösung verbrauchten Wasserstoffs folgte aus einer größeren Zahl von Versuchen, daß der chemische Vorgang bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck nach folgender Gleichung zunächst zu Molybdäntetrahydroxyd führt:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O + 14H \rightarrow 7Mo(OH)_4 + 6NH_3.$$

Bei Anwendung von 0,3 g Molybdat werden zunächst lebhaft, allmählich langsamer nicht ganz 37 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen, während die für die angewandte Menge Ammoniummolybdat zur Reduktion bis zu Mo^{IV} benötigte Menge Wasserstoff sich zu 37,77 ccm (0°, 760 mm) berechnet.

(Zur Reduktion bis zum Molybdänblau Mo_3O_8 würden nur 12,6 ccm Wasserstoff erforderlich sein.)

Bei Abwesenheit von Schutzkolloiden scheidet sich das gebildete Molybdändioxydhydrat im Laufe der Reaktion zunächst als feines, grünlich-schwarzes Sediment ab, welches schließlich in einen schwarzbraunen Schlamm übergeht, der auch fast die Gesamtmenge des vorhandenen kolloiden Palladiums adsorbiert enthält. Das in der Adsorptionsverbindung enthaltene Molybdändioxydhydrat entspricht nach kurzem, vorsichtigen Trocknen ungefähr der Zusammensetzung $MoO(OH)_2$; beim Erwärmen jedoch gibt dieses Hydrat leicht sein Wasser ab und geht in das wasserfreie Oxyd MoO_2 über. Das Molybdändioxyd und seine Hydrate oxydieren sich leicht beim Liegen an der Luft und lösen sich dann mit der blauen Farbe des Molybdänblaus Mo_3O_8 in Wasser.

Setzt man zu der zu reduzierenden Ammoniummolybdatlösung als Schutzkolloid protalbinsaures Natrium hinzu, so gelingt es ohne Schwierigkeiten, das Hydrosol des Molybdändioxydhydrats zu erhalten. Nach beendeter Reduktion sieht die kolloide Lösung in reflektiertem Licht undurchsichtig schwarz, in durchfallendem Licht in dünner Schicht rötlich-braun aus. Sie ist vollständig frei von Sediment.

Wenn man die Reduktion der Molybdatlösung bei schwacher Wärme und geringem Überdruck des Wasserstoffs fortsetzt, so führt sie nach einigen Tagen zu Molybdäntrihydroxyd, unter Verbrauch der dafür sich berechnenden Menge Wasserstoff. Das kolloide $Mo(OH)_3$ setzt sich (unter Adsorption des Pd) als schwarzer, äußerst feiner Schlamm ab, der in Schwefelsäure und Salzsäure, auch beim Erwärmen, sehr schwer löslich ist. In einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, bildet es schwarze, spröde, glänzende Krusten mit bläulichem Oberflächenschimmer[17]) (vgl. S. 521).

Eine Reihe weiterer Angaben über kolloides Molybdändioxydhydrat bezieht sich, wie man jetzt annehmen muß (vgl. S. 524, 544, 545), in der Tat auf Verbindungen von Mo^V.

Kolloides Molybdänpentahydroxyd. Bereits Berzelius[20]) hat an dem von ihm als Molybdändioxydhydrat beschriebenen Stoff, den man aber nach den neueren Untersuchungen (vgl. S. 524, 544, 545) als Oxydhydrat des fünfwertigen Molybdäns auffassen muß, eine große Reihe von Beobachtungen und Tatsachen angegeben, durch die der kolloide Charakter dieses Stoffes zweifelsfrei bewiesen erscheint. Die Verbindung wird dargestellt, indem man eine konzentrierte Lösung von Molybdäntrioxyd in Chlorwasserstoffsäure mit Pulver von metallischem Molybdän reduziert, bis die Flüssigkeit eine tief dunkelrote Farbe angenommen hat, und danach mit Ammoniak das Hydroxyd zur Abscheidung bringt. Auch mit Kupfer läßt sich die Reduktion durchführen, nur muß man in diesem Falle die Ausfällung des Oxydhydrats mit einem so großen Überschuß an Ammoniak vornehmen, daß die Gesamtmenge des Kupfers in Form von komplexen Kupferammoniaksalzen in Lösung gehalten wird. Ferner kann man vom Molybdänpentachlorid ausgehen, das man leicht beim Überleiten von trocknem Chlorgas über Molybdän erhält, und aus dessen (schon hydrolysierter) wässerigen Lösung mit Ammoniak das Molybdänpentahydroxyd ausfällen. Der abgeschiedene Niederschlag ähnelt in seinem Aussehen sehr dem Ferrihydroxyd. Wenn man ihn auf dem Filter mit reinem Wasser auswäscht, so beginnt das Waschwasser alsbald sich gelb zu färben. Der Rückstand läuft mit dem Waschwasser

durch das Filter hindurch. Auf diese Weise kann das gesamte abgeschiedene Hydroxyd wieder in Lösung gebracht werden. Durch salzhaltige Flüssigkeiten jedoch wird es von neuem ausgefällt. Will man beim Abfiltrieren und Reinigen das Hindurchlaufen vermeiden, so muß das Auswaschen zunächst mit Ammoniumchloridwasser geschehen und danach mit Alkohol. Läßt man das noch feuchte Hydroxyd auf Fließpapier an der Luft liegen, so oxydiert es sich allmählich, und seine Oberfläche wird dunkler und zerfließlich. Behandelt man die so veränderte Substanz mit Wasser, so wird zunächst das entstandene höhere Oxyd (Molybdänblau) ausgezogen, der Rückstand kann nach dem Abgießen des ersten blaugrünen Auszuges durch viel Wasser mit dunkelroter Farbe wieder völlig zur Auflösung gebracht werden. Die wässerige Lösung des Hydroxyds reagiert schwach sauer, eine Eigenschaft, die dem $Mo(OH)_5$ zugeschrieben werden muß und nicht etwa durch irgendeine mitaufgelöste Säure bedingt ist, denn wenn das Hydroxyd durch Ammoniumchlorid ausgefällt wird, so verliert die über dem Niederschlag stehende Lösung die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röten, während der Niederschlag selbst sie beibehält. Trotz seines schwach sauren Charakters wird das Molybdänpentahydroxyd nicht von Alkalilauge gelöst, wohl aber von Alkalicarbonat- oder -bicarbonatlösung, und zwar in weit höherem Maße, als einer Salzzusammensetzung entsprechen würde. Außerdem ist das Hydroxyd auch in Säuren löslich. Zu einer solchen Auflösung kann man weit über den Neutralitätspunkt hinaus Alkalihydroxyd hinzusetzen, ohne daß eine bleibende Fällung von Molybdänpentahydroxyd entsteht. Der bei und um jeden Alkalihydroxydtropfen sich bildende Niederschlag löst sich zunächst immer wieder auf, bis, wie Berzelius angibt, das Hydroxyd aus seiner Auflösung durch eine gewisse Menge Salz verdrängt wird.

Bewahrt man die wässerige, dunkelrote, kolloide Lösung von $Mo(OH)_5$ in luftdicht verschlossenen Gefäßen längere Zeit auf, so gelatiniert sie nach etwa drei bis vier Wochen, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Auch beim Verdunsten zeigt sich die gleiche Erscheinung, und das Gel trocknet ohne wesentliche Farbenänderung ein, nur an den Rändern wird es infolge Oxydation blaugrün. Das eingetrocknete Molybdänpentahydroxyd sieht dunkelbraunrot, bisweilen auch schwarz aus und ist nun in Wasser nicht mehr löslich. Beim Erwärmen gibt es leicht das letzte Wasser ab und geht in wasserfreies, braunes Oxyd über.

Die Untersuchungen über das kolloide Molybdänpentahydroxyd sind erst vor wenigen Jahren von Freundlich und Leonhardt[18]) wieder aufgenommen worden (die den Stoff noch als Verbindung von Mo^{IV} auffaßten). In ihrer Arbeit über negative Hydroxydsole vervollständigen sie das Bild des kolloiden $Mo(OH)_5$. Zur Darstellung verwenden sie ein von Péchard[21]) angegebenes Verfahren. Sie reduzieren das sechswertige Molybdän durch Jodwasserstoffsäure, indem sie eine Lösung von Kaliummolybdat und Kaliumjodid mit Salzsäure versetzen, nach beendeter Reduktion das gebildete Jod und den größten Teil der überschüssigen Salzsäure durch Abdampfen verjagen, die Lösung nunmehr stark verdünnen und mit verdünntem Ammoniak fällen. Je verdünnter die Ausgangslösungen gewählt wurden, in um so feineren und lockereren Teilchen flockte das Hydroxyd aus und um so leichter und weitergehend löste es sich später wieder in reinem Wasser. Die Lösung des sorgfältigst dekantierten und ausgewaschenen Niederschlags in Wasser hatte nun alle von Berzelius beschriebenen Eigenschaften; nur oxydierten sich die kolloiden

Lösungen und Niederschläge weit leichter und schneller, als aus den Schilderungen von Berzelius hervorzugehen scheint. Schon nach mehrstündigem Stehen an der Luft begann die gelbbraune Farbe in Blaugrün umzuschlagen. Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure reduziert, und es entsteht blaues Molybdänoxyd Mo_3O_8. Wasserstoffsuperoxyd wirkt entfärbend, es oxydiert bis zur Molybdänsäure $MoO_3 \cdot aq$. Die Lösung von $Mo(OH)_5$ dialysierte nicht durch Pergamentmembran und wurde durch Elektrolyte in amorphen Flocken ausgefällt. Bei der elektrischen Kataphorese trat Wanderung zur Anode hin ein, die Teilchen des kolloiden Molybdänpentahydroxyds sind also negativ geladen. An der Anode schlägt die Farbe des Sols infolge der hier einsetzenden Oxydation zunächst in Blau um und nach einer bis zwei Stunden in farblos.

Das Studium der Koagulations- und Peptisationserscheinungen des kolloiden $Mo(OH)_5$ führte zu Ergebnissen, die ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen. Bei dem Versuche, die Fällungswerte — d. h. diejenigen Mengen von verschiedenen Elektrolytlösungen bekannten Gehaltes festzustellen, welche gerade ausreichen, um aus einer bestimmten kolloiden Lösung das Kolloid vollständig auszuflocken — für das Molybdänpentahydroxydsol zu bestimmen, zeigte es sich, daß mit den meisten fällenden Kationen, z. B. $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ usw., keine vollständige Ausflockung bis zur Entfärbung der über dem gebildeten Niederschlag stehenden Flüssigkeit erhalten werden konnte, selbst nicht bei Anwendung höchster Konzentrationen und einer Wartezeit von mehreren Stunden. Eine quantitative Ausflockung wurde nur durch einige auch sonst sehr stark fällende Kationen, wie $Tl^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und Strychnin hervorgerufen. Die bei unvollständiger Ausflockung nach dem Absitzen über dem braunen Bodenkörper zurückbleibenden gelben Flüssigkeiten stellten keine eigentlichen Lösungen vor, sondern waren Pseudolösungen, denn aus ihnen ließ sich durch Barium oder durch irgendein anderes der eben genannten vollständig fällenden Kationen der Rest des $Mo(OH)_5$ zur Abscheidung bringen, und ferner dialysierte die gelbe Substanz nicht durch Pergamentmembranen hindurch. Für diese von dem üblichen Verhalten kolloider Lösungen gegenüber Elektrolyten abweichende Erscheinung wird von Freundlich und Leonhardt als wahrscheinlichste Erklärung folgendes angeführt: Das Sol des $Mo(OH)_5$ enthält Teilchen von sehr verschiedener Größenordnung, und die gröberen werden nun sehr viel leichter gefällt als die kleineren, welche bei Ausflockung durch die meisten Kationen in Lösung zurückbleiben. Eine ähnliche Schlußfolgerung mußte auch aus dem Verhalten des Molybdäntrioxydhydrats in seinen wässerigen Lösungen für die Teilchengröße dieses Kolloids gezogen werden.

Statt der Fällungswerte sind nun für das Sol des $Mo(OH)_5$ die Trübungswerte bestimmt worden, d. h. diejenige Elektrolytkonzentration, welche gerade notwendig ist, um in einer bestimmten Menge des Sols innerhalb einer bestimmten Zeit eine eben noch deutlich erkennbare Trübung hervorzurufen. Die so erhaltenen, natürlich nur relativen Werte gestatten einen Vergleich der Wirksamkeit der einzelnen Elektrolytlösungen untereinander. Die Trübungswerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aus dieser Übersicht geht hervor: 1. Wie für ein negativ geladenes Kolloid zu erwarten, ist nicht die Natur der Anionen, sondern die der Kationen für die Trübung von Einfluß. 2. Die trübende Wirkung ist von der Valenz abhängig; die Trübungswerte der ein-, zwei- und dreiwertigen Ionen verhal-

Elektrolyt	Trübungswert Millimol/l	Elektrolyt	Trübungswert Millimol/l
$^1/_2 Li_2SO_4$	etwa 500	$BeSO_4$	1,1
NaCl	60	$Mg(NO_3)_2$	1,8
NH_4Cl	26	$CaCl_2$	0,77
KCl	12,0	$Sr(NO_3)_2$	0,61
RbCl	5,0	$BaCl_2$	0,19
$CsNO_3$	2,6	$ZnSO_4$	2,5
		$CdSO_4$	1,3
Anilinsulfat	20	$UO_2(NO_3)_2$	1,8
Guanidinnitrat	6,7	$MnCl_2$	1,3
Morphinchlorid	1,7	$FeSO_4$	1,5
Strychninnitrat	0,5	$NiSO_4$	1,0
		$CuSO_4$	1,8
$AgNO_3$	0,67	$HgCl_2$	9,1
$^1/_2 Tl_2SO_4$	0,91		
		$^1/_2 Al_2(SO_4)_3$	0,14
		$Ce(NO_3)_3$	0,22
		$Th(NO_3)_4$	0,18

Von dem Sol wurden jedesmal 6 ccm und von der Elektrolytlösung 0,6 ccm verwendet. Der Gehalt des Sols ist von den Autoren zu 1,33 g $MoO_2 \cdot H_2O$ (vgl. S. 688) im Liter angegeben.

ten sich etwa wie 100 : 10 : 1, in Übereinstimmung mit der sonst bei den Fällungswerten beobachteten Gesetzmäßigkeit. 3. Während die Trübungswerte der zwei- bzw. dreiwertigen Metalle unter sich ziemlich gleich genannt werden dürfen, weichen die der Alkalimetalle voneinander beträchtlich ab. Die trübende Wirkung des Rubidiums ist etwa 100mal größer als die des Lithiums. Ähnliche Erscheinungen sind bei stark hydrophilen Solen, wie Schwefelsol und Kieselsäuresol, beobachtet worden, völlig bedenkenfreie Erklärungen dafür jedoch noch nicht gegeben.

Ähnliche Beobachtungen, wie sie Linder und Picton[22]) an dem leicht peptisierbaren Eisenoxydhydratgel gemacht hatten, wurden von Freundlich und Leonhardt auch beim Peptisieren des Molybdänoxydhydratgels festgestellt. Bei den reversiblen Gelen, wie Ferrihydroxyd, war die Peptisierbarkeit der ausgefällten Flocken im engsten Zusammenhange mit der Natur der fällenden Ionen gefunden worden, und zwar rufen die schwach fällenden Ionen (wie die einwertigen anorganischen) Ausflockungen hervor, die sich nach der Entfernung des Fällungsmittels wieder leicht und vollständig in Wasser verteilen, während die stärker fällenden Ionen (wie die zwei- und mehrwertigen anorganischen und die einwertigen organischen) Niederschläge bilden, bei welchen eine nachfolgende Peptisation nur schwer oder gar nicht gelingt.

Bei der experimentellen Nachprüfung dieser Erscheinung am Gel von $Mo(OH)_5$ verfuhren Freundlich und Leonhardt in der Weise, daß sie jedesmal in 20 ccm Sol mit je 2 ccm der verschiedensten Elektrolytlösungen das Gel ausflockten, die Flüssigkeit zentrifugierten, danach die über dem Bodenkörper stehende Lösung abgossen und dann die Ausflockung mit je 20 ccm Wasser in kolloide Lösung zu bringen versuchten. Gelang die Peptisation nicht gleich beim ersten Male, so wurde abermals zentrifugiert, abgegossen, von neuem Wasser hinzugesetzt und umgeschüttelt. In dieser Weise wurde mit dem Auswaschen und Abschleudern fortgefahren, bis sich gegebenenfalls eine Peptisation bemerkbar machte. Die von Linder und

Picton angegebene Gesetzmäßigkeit konnte bestätigt werden. Die durch die einwertigen Kationen der Alkalimetalle $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, K erzeugten Koagulationen von $Mo(OH)_5$ ließen sich ohne jede Schwierigkeiten wieder peptisieren, sehr schwer dagegen die durch die stärker fällenden Kationen $Tl^{\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ gebildeten Niederschläge.

Kolloides Molybdäntrioxyd (Molybdänsäure). (Vgl. S. 567ff.) Die Molybdänsäure zählt mit zu den Stoffen, bei deren Untersuchung Graham[4]) zur Entwicklung und Festlegung des Begriffes „Kolloide" gekommen ist. Das Prinzip, nach welchem die kolloide Molybdänsäure von Graham dargestellt wurde, ist von allgemeinerer Anwendbarkeit und beruht darauf, daß die Auflösungen von Alkalisalzen hochmolekularer oder hochpolymerer Säuren, z. B. auch Wolframsäure, Zinnsäure, Kieselsäure, mit einem mehr oder weniger großen Überschuß an Salzsäure versetzt und der Dialyse unterworfen werden. Vor Graham war die Molybdänsäure nur in der unlöslichen Form bekannt gewesen; er fand aber, daß die in einer wässerigen Auflösung von molybdänsaurem Natrium durch einen geringen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzte Molybdänsäure nicht unmittelbar ausfällt, sondern in Lösung bleibt, und zwar als Kolloid. Brachte er nun das Gemisch von freier Molybdänsäure, Chlornatrium und überschüssiger Salzsäure in das innere Dialysatorgefäß, so diffundierten durch die Pergamentmembran in das Waschwasser des äußeren Dialysatorgefäßes allmählich die Salzsäure und das Chlornatrium, die Molybdänsäure jedoch blieb zum größten Teil (60 Proz.) über der Pergamentmembran. Graham beobachtete mitunter bei der Dialyse der Molybdänsäure nach einigen Stunden ein Gelatinieren der ganzen Flüssigkeit im inneren Dialysatorgefäß, aber die gallertartige Masse auf der Pergamentmembran wurde bei fortgesetzter Erneuerung des Waschwassers und bei weiterem Abdiffundieren der Salze wieder vollständig dünnflüssig. Die kolloide Lösung der Molybdänsäure hinterblieb nach mehrtägiger Dialyse als gelbe Flüssigkeit von adstringierendem Geschmack und saurer Reaktion. Sie ist äußerst beständig und läßt beim Eindunsten lösliche und an feuchter Luft zerfließliche Molybdänsäure von gummiartigem Aussehen zurück. Bei der Behandlung mit Natriumhydroxyd liefert die kolloide Lösung wieder kristallisierendes Natriummolybdat.

Nach Graham hat eine große Reihe von Forschern sich eingehend mit der Molybdänsäure beschäftigt, wobei eine Fülle von Erscheinungen beobachtet wurde, die zunächst nicht alle miteinander und mit den Ergebnissen der Untersuchungen Grahams in Einklang zu bringen waren. Die Streitfrage nach der wahren Natur und Beschaffenheit der löslichen Molybdänsäure ist erst mit der weiteren Entwicklung der Kolloidchemie mehr und mehr geklärt worden.

Sabanejew[5]) gelang es, nach Grahams Vorschriften eine Lösung der kolloiden Molybdänsäure zu erhalten. Beim Eindunsten hinterließ sie hygroskopische Plättchen, welche nach mehrwöchigem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure noch 7 Proz. Wasser = 0,6 Mole H_2O auf 1 Mol MoO_3 enthielten. Aber diese Plättchen lösten sich im Gegensatz zu Grahams auf gleichem Wege erhaltenen Rückständen nur schwer und langsam wieder in Wasser auf; ihre Lösung ergab bei der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung den Wert 620 ($[MoO_3]_4 = 576$).

Aber Bruni und Pappadà[6]) konnten nach Grahams Verfahren das Hydrosol der Molybdänsäure nicht herstellen, da bei ihren Versuchen, die Lösung der Molybdänsäure durch Dialyse zu reinigen, diese vollständig durch

die Membran hindurch in das Außenwasser diffundierte und auch nicht wie die damals bekannten typischen Kolloide durch irgendein geeignetes Reagens (Kochsalz, Ammoniumsulfat usw.) zur Ausflockung gebracht werden konnte. Danach müßte also die Molybdänsäure den Kristalloiden zugezählt werden.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten Rosenheim und seine Mitarbeiter[7]). Zu Beginn seiner eingehenden Untersuchungen über die komplexen anorganischen Säuren studierte er genau die Eigenschaften der Bestandteile, welche in den Verbindungskomplexen häufig wiederkehren und über die gründlichere Kenntnisse noch nicht vorlagen. Dazu gehören vor allen Dingen die Molybdänsäure, die Wolframsäure usw. und ihre verschiedenen Hydrate. Für die Untersuchung der Molybdänsäure und ihrer wässerigen Lösungen wählte er als Ausgangsstoff das Molybdänsäuredihydrat, eine gelbe Substanz der Zusammensetzung $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen des Dihydrats fand er, daß sich dieses glatt in Wasser auflöst und eine kristalloide Lösung bildet, die aber die merkwürdige Erscheinung zeigt, nur von tieferen Temperaturen herkommend und bis zur Sättigung mit dem Bodenkörper umgerührt, konstante Werte der Löslichkeit zu ergeben, und zwar folgende:

Temperatur	18°	30°	40°	50°	60°	70°	79°	Siedetemperatur
g MoO_3 in 100 g Lösung	0,11	0,25	0,45	0,64	1,08	1,70	1,74	3,5 bis 4,3

Beim Abkühlen jedoch aller dieser gesättigten Lösungen schied sich niemals wieder, trotz anhaltenden Rührens und Einimpfens mit Dihydrat, der gelöste Ausgangsstoff ab. Das abweichende Verhalten könnte, wie Rosenheim ausführte, auf den kolloiden Charakter der Molybdänsäurelösung hindeuten, aber der Annahme ständen gewichtige Bedenken entgegen: Erstens diffundieren alle diese Lösungen verschiedenster Konzentration bei den Dialysen stets ungehindert durch die Pergamentmembran hindurch; zweitens reagieren die Auflösungen von Molybdänsäuredihydrat stark sauer, ein Beweis dafür, daß in ihnen infolge elektrolytischer Dissoziation freie Wasserstoffionen enthalten sein müssen; sie liefern drittens mit neutralen Salzlösungen einen aus weißen, feinen Kristallnadeln bestehenden Niederschlag der allgemeinen Zusammensetzung $(Me^I_2O) \cdot (MoO_3)_8 \cdot xH_2O$, und die darüber befindliche Lösung enthält die freie Säure des verwendeten Neutralsalzes; viertens die starke elektrolytische Spaltung der Molybdänsäure geht auch aus den Messungen der molekularen Leitfähigkeit und den Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat hervor. Die Acidität der Molybdänsäure war ungefähr von der Stärke der Dichloressigsäure gefunden worden. Die kryoskopischen Bestimmungen ergaben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Sabanejew für die Molybdänsäure in ihren wässerigen Lösungen den Mittelwert 600, jedoch folgerte Rosenheim daraus nicht wie Sabanejew das Molekulargewicht $(MoO_3)_4 = 576$, sondern wegen der starken Dissoziation ungefähr den doppelten Wert und stellte die Existenz einer Oktomolybdänsäure $H_2Mo_8O_{25}$ mit dem Molekulargewicht 1170 als wahrscheinlich hin. Diese Annahme wurde noch bestärkt durch die Fähigkeit der untersuchten Molybdänsäuredihydratlösungen, mit Neutralsalzen kristallisierte Verbindungen der schon erwähnten Zusammensetzung $Me^I_2Mo_8O_{25} \cdot 13H_2O$ zu bilden.

Aus allen diesen Erscheinungen zog Rosenheim den Schluß, daß in der wässerigen Lösung das Molybdänsäuredihydrat kristalloid gelöst sein müsse. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen jedoch wurden Beobachtungen gemacht, welche auch den kolloiden Charakter der Molybdänsäurelösungen bestätigten. Beim Einengen der wässerigen Lösungen im Exsikkator über Schwefelsäure bei Temperaturen bis zu 20° herauf schied sich trotz weitestgehender Konzentrierung das Molybdänsäuredihydrat nicht wieder ab, sondern es hinterblieb eine sirupartige Masse, die schließlich ein glasiges, grünlichblau gefärbtes Gel ergab. Nach vierzehntägigem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure enthielt das Gel noch 12,26 Proz. H_2O = 1,12 Mol H_2O auf 1 Mol MoO_3. Diese glasige Masse nun verteilt sich in kaltem Wasser wiederum zu einer schwach opaleszierenden Lösung, aus welcher alle Elektrolyte (verdünnte Säuren, neutrale Alkali- und Erdalkalisalze) einen flockigen Niederschlag von Molybdänsäure ausfällen.

Wurden aber die wässerigen Lösungen des Molybdänsäuredihydrats bei Temperaturen zwischen 40° und 50° eingeengt, so schieden sich reichliche Mengen wohlausgebildeter, asbestartig verfaserter, weißer Nadeln aus, die ein Molybdänsäuremonohydrat $MoO_3 \cdot H_2O$ vorstellten. Dieses kristallisierende Monohydrat unterscheidet sich wesentlich von einem zweiten Molybdänsäuremonohydrat, das sich durch Erhitzen des gelben Molybdänsäuredihydrats auf 70° erhalten läßt (vgl. S. 572/73). Die letzte Verbindung, welche Rosenheim β-Molybdänsäuremonohydrat nannte, zeigte insofern ein eigentümliches Verhalten, als sie keine eigentlichen Lösungen zu bilden fähig war, wohl aber eine ungeheuer feine Suspension kleinster Teilchen in Wasser ergab, die auf keine Weise zu filtrieren war und sich kaum absetzte.

Eine Lösung jedoch, die zweifelsfrei als das Hydrosol der Molybdänsäure angesprochen werden mußte, erhielt Rosenheim durch Mischen einer Natriummolybdatlösung mit Salzsäure im Verhältnis $Na_2MoO_4 + 4HCl$ und Erhitzen der Flüssigkeit auf etwa 50°. Es fiel allmählich, nach drei, vier Tagen, ein hellgelber, etwas schmierender Niederschlag aus, der nach dem Absaugen sich in reinem Wasser wieder zu einer schwach opaleszierenden Lösung verteilte, die monatelang haltbar war. Aus ihr fällen ebenso wie aus der Lösung der glasigen Masse, welche durch Einengen von Lösungen des Molybdänsäuredihydrats unterhalb 20° erhalten worden war, Neutralsalze und verdünnte Säuren einen flockigen, weißen Niederschlag von reiner Molybdänsäure aus.

Mehrere Jahre später haben L. Wöhler und Engels[8]) von neuem die Untersuchung der Molybdänsäurehydrate in Angriff genommen und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen.

Bei dem Versuch, die kolloide Molybdänsäure durch Dialyse einer mit Salpetersäure angesäuerten Ammoniummolybdatlösung zu erhalten, wurden die Ergebnisse von Bruni und Pappadà[6]) bestätigt; nach einer Dialyse von drei Wochen konnte mit Kaliumferrocyanid keine Spur von Molybdänsäure im Innern des Pergamentschlauches nachgewiesen werden. Die Molybdänsäure war völlig hindurchdiffundiert. Verfuhren sie aber nach Grahams[4]) Vorschrift, indem sie eine 5proz. Natriummolybdatlösung mit einem geringen Überschuß von verdünnter Salzsäure versetzten und der Dialyse unterwarfen und nach mehrmaliger Zugabe von Salzsäure so lange dialysierten, bis alles Alkali entfernt war und nur noch Spuren von Salzsäure sich nachweisen ließen, so enthielt nach etwa einer Woche die Lösung im inneren Dialysatorgefäß noch reichliche Mengen Molybdänsäure. Aber auch bei dieser Ver-

suchsanordnung diffundierten beständig geringe Mengen Molybdänsäure durch die Pergamentmembran hindurch. Die dialysierte Lösung erstarrte in einer Kältemischung zu einem milchigen Gemenge, welches nach dem Auftauen weiße Flocken auf den Boden des Gefäßes absetzte; diese Flocken aber verteilten sich allmählich wieder zu einer stark opaleszierenden Lösung, die nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder in kurzer Zeit beim Erwärmen sich vollständig klärte. Zusatz von Elektrolyten rief nicht wieder eine Ausfällung hervor. Wohl aber entstand nach Zugabe einer verdünnten Lösung von Gelatine zu der dialysierten Molybdänsäure ein Niederschlag, der ein Gemisch von Gelatine und Molybdänsäure vorstellte. Dieselbe weiße Ausflockung wurde auch erhalten in einer mit Salpetersäure angesäuerten Molybdatlösung und in der Rosenheimschen[7]) Lösung von Molybdänsäuredihydrat, nicht aber in der neutralen Lösung von Ammoniummolybdat. Ferner hinterließ die dialysierte Molybdänsäurelösung im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eingeengt eine glasige Masse, die sich in Wasser leicht wieder auflöste. Danach muß also die wässerige Lösung der Molybdänsäure eine kolloide Lösung sein, ein Ergebnis, das durch die ultramikroskopischen Beobachtungen noch bestätigt wurde. Untersucht wurden:

1. eine wässerige, neutrale Ammoniummolybdatlösung,
2. eine mit Salpetersäure angesäuerte Ammoniummolybdatlösung,
3. eine durch Dialyse gewonnene Molybdänsäurelösung,
4. in der Hitze und der Kälte gesättigte Lösungen von Molybdänsäuredihydrat.

Es zeigte sich nun, daß das wässerige Ammoniummolybdat in Dunkelfeldbeleuchtung völlig homogen erschien, während bei der mit Salpetersäure angesäuerten Molybdatlösung ein schwacher, aber deutlich erkennbarer Lichtkegel auftrat. Bei der durch Dialyse gewonnenen Molybdänsäurelösung und den in der Hitze und in der Kälte gesättigten Lösungen von Molybdänsäuredihydrat aber war die optische Inhomogenität ultramikroskopisch so gut sichtbar, wie bei einer Vergleichsflüssigkeit von kolloidem Gold.

Aus allen vorangegangenen Untersuchungen ergibt sich für die Chemie der Molybdänsäurehydrate und ihrer wässerigen Lösungen etwa folgendes Bild: In der Molybdänsäure liegt ein Stoff vor, der je nach den herrschenden physikalischen und chemischen Bedingungen wie ein Elektrolyt, aber auch wie ein Kolloid sich verhalten kann. Umwandlungen der kristalloiden in die kolloide Form, abhängig von noch nicht ganz eindeutig festgelegten Einflüssen, scheinen leicht vor sich zu gehen und allmählich zu erfolgen, schwieriger und weniger häufig findet der umgekehrte Vorgang statt. Säuert man eine Alkalimolybdatlösung an, so entstehen zunächst Polymerisationsprodukte der Molybdänsäure, welche aber noch eine so geringe Teilchengröße besitzen, daß sie ungehindert wie Elektrolyte durch eine Pergamentmembran zu diffundieren vermögen. [Eine ähnliche Beobachtung haben Mylius und Groschuff[9]) auch bei der Darstellung der kolloiden Kieselsäure gemacht: unmittelbar, nachdem sie aus einer Natriumsilicatlösung mittels überschüssiger Salzsäure in Freiheit gesetzt ist, vermag sie leicht Membranen zu durchdringen.] Abhängig von dem Alter der Lösung, der vorhandenen Menge Elektrolyt, den Temperaturverhältnissen und anderen physikalischen und chemischen Bedingungen tritt eine Vergröberung der Molybdänsäureteilchen ein, die dann schließlich bei fortschreitendem Wachsen zur Abscheidung führen kann. Die verhältnismäßig große Leitfähigkeit und Verseifungsgeschwindig-

keit der wässerigen Molybdänsäurelösungen stehen nicht im Widerspruch zu etwa sonst beobachteten kolloiden Eigenschaften bei der Annahme, daß die kolloiden Molybdänsäureteilchen sich wie große Ionen verhalten[10]).

Von den physikalischen Eigenschaften sind, abgesehen von den bereits erwähnten Messungen der Leitfähigkeit (Rosenheim[7])) und der Gefrierpunktserniedrigung (Sabanejew[5]) und Rosenheim[7])), auch die Dichte und die Lichtbrechung verschieden konzentrierter kolloider Molybdänsäurelösungen (und zwar der nach der Vorschrift von Rosenheim dargestellten) von Wintgen[19]) genau untersucht worden. In Übereinstimmung mit den Messungen an kolloiden Lösungen von Arsentrisulfid, Antimontrisulfid, Kieselsäure, Eisenhydroxyd und Tannin wurde festgestellt, daß, wie es bei einfachen Mischungen zu erwarten ist, die Dichte (d) und der Brechungsexponent (n) dieser Lösungen lineare Funktionen der Konzentration (g MoO_3 in 100 ccm Lösung) sind, und daß das spezifische Volumen (v) sowie das Produkt aus spezifischem Volumen und Brechungsexponent in linearer Abhängigkeit stehen von dem Prozentgehalte (p = g MoO_3 in 100 g der Lösung):

p	d	v	n
0,2827	0,99936	1,00064	1,33308
0,6504	1,00231	0,99770	1,33391
1,0219	1,00529	0,99474	1,33469
1,2944	1,00748	0,99258	1,33536

Für das spezifische Volumen der kolloiden Molybdänsäurelösung ergibt sich $v = 1{,}00289 - 0{,}0079682 \cdot p$ und für das Produkt aus spezifischem Volumen und Brechungsexponenten $n \cdot v = 1{,}33630 - 0{,}008403 \cdot p$.

Kolloides Molybdänblau (vgl. auch S. 622ff.). Außer den bisher besprochenen Oxyden des Molybdäns ist noch das sogenannte Molybdänblau Mo_3O_8 hinsichtlich seiner Beziehungen zur Kolloidchemie eingehender untersucht worden. Seine tiefblauen Lösungen entstehen bei der Reduktion von Lösungen des Molybdäntrioxyds und der angesäuerten Molybdate durch Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Traubenzucker, metallisches Molybdän und andere Reagentien oder auch bei der Oxydation von Lösungen der niederen Oxyde, z. B. des MoO_2. Das Molybdänblau ist das sauerstoffreichste der gefärbten Zwischenoxyde zwischen Molybdändioxyd (MoO_2) und Molybdäntrioxyd (MoO_3). Seine chemische Individualität und Zusammensetzung als der Formel $Mo_3O_8 \cdot xH_2O$ entsprechend wurde von Muthmann[10a]) festgelegt.

Beim Molybdänblau trifft man nun nach den bisherigen, nicht sehr zahlreichen Arbeiten ähnliche Verhältnisse an, wie bei dem eben behandelten Molybdäntrioxyd und dessen Hydraten. Es kann je nach den gerade obwaltenden physikalischen und chemischen Bedingungen als Kristalloid sowie auch als Kolloid auftreten. Übergänge der einen in die andere Modifikation sind mitunter beobachtet worden. Lösungen von Molybdänblau, welche nach einer großen Reihe von Eigenschaften als kristalloid angesprochen werden müssen, erweisen sich unter wenig veränderten Bedingungen als kolloid.

In scheinbar kristallinischem Zustande erhielt Marchetti[11]) das Molybdänblau nach folgendem Verfahren: Man löst metallisches Molybdän in starkem Königswasser auf und vertreibt durch Einengen die überschüssige Salpetersäure nach und nach vollständig, indem der sich konzentrierenden Flüssigkeit von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure zugesetzt wird. Wenn kein

freies Chlor und keine nitrosen Dämpfe mehr nachweisbar sind, dampft man ein, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich Krusten zu bilden beginnen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, läßt erkalten, filtriert von der etwa ausgeschiedenen Molybdänsäure ab und reduziert nunmehr das klare Filtrat mit dem elektrischen Strom. Nach zwei- bis dreistündiger Einwirkung hat sich an den Wänden der Schale und an der Platinelektrode ein Niederschlag gebildet, welcher nach dem Absaugen und Trocknen zwischen Fließpapier eine beinahe schwarz gefärbte, glänzende, kristallinisch erscheinende Masse vorstellt, die beim Pulverisieren intensiv blau wird. Beim langsamen Einengen der Mutterlauge im Vakuum lassen sich Kristalle von 2 bis 3 mm Länge erhalten. Marchetti glaubt trotz deren mangelhafter Ausbildung und trotz der Schwierigkeit, sie wegen ihrer völligen Undurchsichtigkeit optisch zu prüfen, sie dem triklinen System zuzählen zu dürfen. Der lufttrocknen Substanz kommt die Formel $Mo_3O_8 \cdot 5H_2O$ zu. Sie löst sich ziemlich weitgehend in Wasser (Löslichkeitsbestimmungen fehlen leider!) mit so intensiver blauer Farbe, daß die Lösung schon in ganz dünnen Schichten völlig undurchsichtig wird. In 0,5- und 1,7proz. Lösungen ergab sich bei der Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung als Mittel der Wert 460 statt eines theoretisch berechenbaren Molekulargewichts $Mo_3O_8 = 416$. Danach erscheint das Molybdänblau kristalloid und monomolekular gelöst und auch nicht dissoziiert.

Versetzt man jedoch seine Lösungen mit solchen von Elektrolyten (Chlorammonium), so scheidet sich nach einigem Stehen ein Niederschlag von Molybdänblau ab. Dieser Vorgang ist von Marchetti nicht näher untersucht und beschrieben worden, setzt jedoch das Verhalten der Lösungen des Molybdänblaus in Parallele zu dem Verhalten der Lösungen kolloider Stoffe, ein Schluß, welcher unter Berücksichtigung der Arbeiten anderer Forscher wohl berechtigt erscheint.

W. Biltz[12]) konnte nach den Angaben von Marchetti durch elektrolytische Reduktion salzsaurer Lösungen von Molybdäntrioxyd nicht zu kristalloiden Lösungen von Molybdänblau gelangen, es bildeten sich stets nur amorphe Massen, die erneut in Lösung gebracht, vollkommen sich wie Kolloide verhielten. Dumanski[13]) erweiterte die Kenntnis vom Verhalten der Lösungen des Molybdänblaus, indem er die Eigenschaften zweier, nach verschiedenen Verfahren dargestellten Lösungen prüfte. Einmal löste er nach den Angaben von Biltz[14c]) 15 g molybdänsaures Ammonium in 400 ccm Wasser, fügte 100 ccm etwa drei- bis vierfach normaler Schwefelsäure hinzu und reduzierte die bis fast zum Sieden erhitzte Lösung mittels Schwefelwasserstoff. Nach sorgfältiger Filtration wurde das Filtrat mehrere Tage hindurch der Dialyse unterworfen. Die so dargestellten Lösungen, die noch nicht völlig frei von Ammoniumsalzen und Schwefelsäure waren, zeigten bei nicht zu geringer Konzentration im Ultramikroskop zahlreiche Submikronen in lebhafter Bewegung. Bei größeren Verdünnungen jedoch, bei denen in Lösungen kolloider Metalle noch viele Teilchen sichtbar sind, konnten weder Submikronen noch auch Amikronen festgestellt werden. Ein zweites Mal wurde Molybdänsäureanhydrid, das aus molybdänsaurem Ammonium mittels Salpetersäure dargestellt und peinlichst ausgewaschen und gereinigt war, in Wasser suspendiert und mit einem großen Überschuß von metallischem Molybdänpulver auf dem Wasserbade erhitzt und reduziert. Auf diese Weise konnte eine von Elektrolyten völlig freie Lösung von Molybdänblau (mit etwa

0,7 Proz. Mo_3O_8) erhalten werden, die bei ultramikroskopischer Betrachtung weder Submikronen noch Amikronen erkennen ließ. Aus der Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung ergab sich das Molekulargewicht 440, während sich für Mo_3O_8 416 berechnet. In der Lösung war demnach in Übereinstimmung mit Marchettis Beobachtungen das Molybdänblau in molekularer Zerteilung, und zwar monomolekular vorhanden. Fügt man jedoch zu eben dieser Flüssigkeit Ammoniumchlorid, Bariumchlorid oder andere Elektrolyte, so polymerisieren sich die Molekeln und gehen in den kolloiden Zustand über. Bei Gegenwart von Elektrolyten also findet folgende Umwandlung statt:

$$(Mo_3O_8)_{\text{kristalloid}} \rightarrow (Mo_3O_8)_{x\ \text{kolloid}}.$$

Umgekehrt zerteilt sich bei abnehmender Konzentration und Elektrolytmenge das kolloide zu kristalloidem monomolekularem Molybdänblau.

Anläßlich seiner für die gesamte Kolloidchemie wichtigen und grundlegenden Arbeit über die gegenseitige Beeinflussung kolloid gelöster Stoffe hat W. Biltz[14a]) auch die Eigenschaften und das Verhalten des kolloiden Molybdänblaus eingehender untersucht. Die Lösung des kolloiden Molybdänblaus wurde nach dem soeben angeführten Verfahren[14c]) durch Reduktion einer mit genügend Schwefelsäure angesäuerten Ammoniummolybdatlösung mit Schwefelwasserstoff hergestellt und nach beendigter Reduktion so lange der Dialyse unterworfen, bis keine Schwefelsäure mehr im Außenwasser nachgewiesen werden konnte. Durch Eindampfen erhält man das Molybdänblau als festen Trockenrückstand (schwefelsäurefrei), der wiederum leicht in Lösung gebracht werden kann. Es ist demnach ein reversibles Kolloid. Setzt man die Lösung des kolloiden Molybdänblaus im U-förmig gebogenen Rohre oder im Coehnschen[15]) Überführungsapparat einem elektrischen Potentialgefälle aus, so wandert das Molybdänblau zur positiven Elektrode, der Raum um die Anode wird tief dunkelblau, die Zone um die Kathode herum jedoch beinahe völlig farblos. Molybdänblau gehört also zu den negativ elektrisch geladenen Kolloiden und wird demgemäß — abgesehen von Elektrolyten — von positiv elektrisch geladenen Kolloiden gefällt, z. B. von Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Thorium-, Zirkon- und Cerhydroxyd. Besonders schön gefärbte Flocken, Farblacke (Adsorptionsverbindungen nach Art des Cassiusschen Goldpurpurs) bildet das kolloide Molybdänblau mit den schwerer reduzierbaren und ungefärbten der eben genannten kolloiden Hydroxyde: Aluminium-, Thorium- und Zirkonhydroxyd.

Das kolloide Molybdänblau hat eine nicht unwichtige Rolle gespielt bei der Klärung der Frage nach dem Wesen des Färbevorgangs. Bekanntlich sollte nach früheren Erklärungsversuchen der Vorgang des Färbens in einer Nebeneinanderlagerung von Farbstoff- und Fasermolekel bestehen ohne gegenseitige chemische Beeinflussung. Eine andere Anschauung faßte das Färben als Bildung einer sogenannten festen Lösung von Farbstoff in der Faser auf. Jedoch ergab die experimentelle Prüfung der zweiten Theorie, daß die geforderte Beziehung $C_{\text{Faser}} : C_{\text{Flotte}} = \text{konst.}$ nicht besteht; hierin bedeutet C_{Faser} die Konzentration des Farbstoffs in der Faser und C_{Flotte} die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung, nachdem sich in dem betrachteten System Gleichgewicht eingestellt hat. Aber eingehenden Untersuchungen von W. Biltz[14b, c]) zufolge läßt sich das Färben — wenigstens mit substantiven Farbstoffen, wie z. B. Benzopurpurin — nach der Adsorptionstheorie erklären. Zwischen dem Verhalten von Molybdänblau, kolloidem Vanadinpent-

oxyd, Rutheniumammoniakoxychlorid und anderen anorganischen Kolloiden gegenüber Seide und Baumwolle einerseits und dem Verhalten von Benzopurpurin gegenüber Baumwolle andererseits, sowie ferner zwischen dem Verhalten von Molybdänblau und kolloidem Silber gegenüber dem Hydrogel des Aluminiumoxyds und dem Verhalten von Benzopurpurin gegenüber demselben Gel besteht nach einer großen Reihe durchgeführter Versuche kein grundsätzlicher, qualitativer Unterschied, nur ein Unterschied in quantitativer Hinsicht. Die Fähigkeit der organischen Faser (Seide, Baumwolle, Wolle) unter bestimmten Bedingungen, z. B. bei Anwendung von erhöhtem Druck oder erhöhter Temperatur und bei Einwirkung einiger Lösungen, wie Kupferoxydammoniak, in den kolloiden Zustand überzugehen, ist schon vor längerer Zeit erkannt; außerdem aber ist auch die kolloide Natur vieler substantiver Farbstoffe — solcher, die ohne Mitwirkung einer Beize die Faser zu färben vermögen —, z. B. der Benzidinfarbstoffe in wässeriger Lösung durch kryoskopische und ebullioskopische Bestimmungen sowie durch Dialysierversuche von Krafft[16]) mit Sicherheit nachgewiesen. Die Färbung sowohl mit organischen wie mit anorganischen Farbstoffen erscheint danach als hauptsächlich beruhend auf der Bildung kolloider Adsorptionsverbindungen zwischen Farbstoff in kolloidem Zustande und Faser. Für Molybdänblau fand Biltz die in den folgenden Tabellen und graphischen Darstellungen wiedergegebenen Adsorptionsverhältnisse:

I. Molybdänblau und Seide (Fig. 32, Kurve I).

1 g Seide wurde mit 150 ccm einer Molybdänblaulösung, in welcher noch 6,75 g Ammoniummolybdat aufgelöst waren, im Kölbchen mit Rückflußkühler bis zur beendeten Ausfärbung gekocht, was nach 70 Minuten eingetreten war. Die Anfangskonzentration der Molybdänblaulösung wurde titrimetrisch mit Permanganat, die Endkonzentration wegen des Übertretens oxydabler Bestandteile aus der Seide in die Flotte (Lösung) kolorimetrisch bestimmt.

Anfangskonzentration der Flotte an Molybdänblau	Endkonzentration der Flotte an Molybdänblau	Verlust an Molybdänblau	Von 1 g Seide aufgenommen g Molybdänblau
0,20 Proz.	0,057 Proz.	0,143 Proz.	0,215
0,50 „	0,124 „	0,376 „	0,564
2,00 „	0,400 „	1,600 „	2,400
3,00 „	0,650 „	2,350 „	3,525
4,00 „	1,220 „	2,780 „	4,170

Durch Zusatz von Elektrolyten zur Flotte wird, ebenso wie bei den substantiven Farbstoffen, die von der Faser aufgenommene Menge an Molybdänblau noch vermehrt.

II. Molybdänblau und Aluminiumhydroxydgel (Fig. 32, Kurve II).

Gesamtvolumen der Flüssigkeit 150 ccm, darin noch gelöst 6,75 g Ammoniummolybdat.

Anfangskonzentration der Lösung an Molybdänblau	Endkonzentration der Lösung an Molybdänblau	Verlust an Molybdänblau	Von 1 g Al_2O_3 aufgenommen g Molybdänblau
0,50 Proz.	0,122 Proz.	0,378 Proz.	5,42
2,00 „	0,465 „	1,535 „	22,0
3,00 „	0,740 „	2,260 „	32,4
4,00 „	1,290 „	2,271 „	38,9

Auch hier erhöht Elektrolytzusatz (10 Proz. kristallisiertes Natriumsulfat) zur Flotte die Ausfärbung.

III. Molybdänblau und Baumwolle (Fig. 32, Kurve III).

Je 1 g Baumwolle wurde mit 130 ccm Flotte, in der noch 5,85 g Ammoniummolybdat und 13 g kristallisiertes Natriumsulfat aufgelöst waren, behandelt.

Anfangskonzentration der Flotte an Molybdänblau	Endkonzentration der Flotte an Molybdänblau	Verlust an Molybdänblau	Von 1 g Baumwolle aufgenommen g Molybdänblau
0,50 Proz.	0,081 Proz.	0,419 Proz.	0,545
2,00 „	0,400 „	1,60 „	2,08
3,00 „	0,800 „	2,20 „	2,86
4,00 „	1,700 „	2,30 „	2,99

Bei der graphischen Darstellung (Fig. 32) wurde auf der X-Achse die Endkonzentration der Lösungen an Molybdänblau aufgetragen und auf der

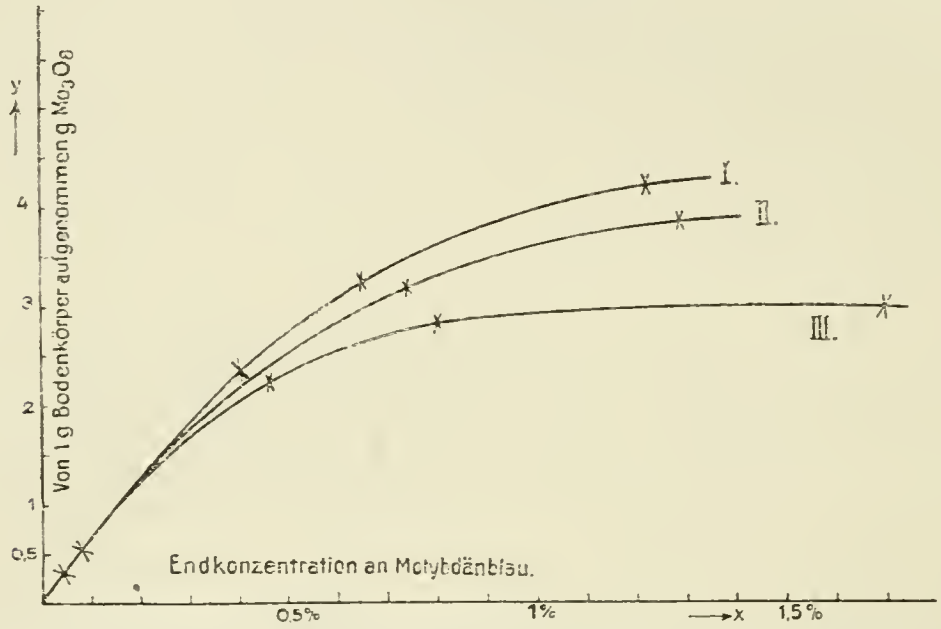


Fig. 32. Adsorption von Molybdänblau an Seide (I), Aluminiumhydroxyd (II) und Baumwolle (III).

Y-Achse in Abhängigkeit von dieser Endkonzentration die durch ein Gramm Bodenkörper (Seide, Aluminiumhydroxyd oder Baumwolle) aufgenommene Menge Molybdänblau in Gramm. Der besseren Übersicht halber wurden die Werte der Y-Achse bei der Kurve II durch 10 dividiert. Aus den Tabellen und noch besser aus der graphischen Wiedergabe ersieht man leicht die weitgehende Übereinstimmung in der Bildung anorganischer Adsorptionsverbindungen und dem Färbevorgang bei organischen Fasern.

Kolloides Molybdäntrisulfid. Die Darstellung des kolloiden Molybdäntrisulfids gelingt unter Beachtung der für die Herstellung und Beständigkeit aller kolloiden Lösungen stets ausschlaggebenden Bedingungen, nämlich bei geringer Konzentration des solbildenden Bestandteiles und bei Fernhaltung von Elektrolyten während der Bildung. Diese Gesichtspunkte sind für Winssinger[3]) bei der Überführung des Molybdänsulfids in den kolloiden Zustand maßgebend gewesen. Durch Zusatz von etwas mehr als der zur Freisetzung des Sulfids MoS_3 notwendigen Menge verdünnter Essigsäure zu einer Lösung von Kaliumsulfomolybdat und durch darauffolgende Dialyse des Gemisches erhält man eine braune Flüssigkeit, welche nach mehrtägiger Dialyse voll-

kommen neutral reagiert und für das Auge im durchfallenden Licht homogen erscheint. Unterbleibt nach der Freisetzung des Molybdänsulfids jedoch die Dialyse, so tritt nach kurzer Zeit Koagulation ein.

Literatur.

1) Kužel, Österreichische Patentanmeldung Kl. 12b, Nr. A 2573/06; D.R.P. Nr. 186980.
2) The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909, S. 486.
3) Winssinger, Recherches sur l'état colloïdal. Bull. Acad. roy. Belg. **15**, 390; Bull. Soc. chim. **49**, 452 (1888).
4) Graham, Pogg. Ann. **123**, 539 (1864); Jahresber. 1861, S. 70; 1864, S. 175.
5) Sabanejew, J. Russ. phys.-chem. Ges. 1889, S. 515.
6) Bruni u. Pappadà, Gazz. chim. ital. **31**, I, 244 (1901).
7) Rosenheim u. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 427 (1903); Rosenheim u. Davidsohn, Z. anorg. Chem. **37**, 314 (1903).
8) L. Wöhler u. Engels, Kolloidch. Beih. **1**, 454 (1910).
9) Mylius u. Groschuff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 116 (1906).
10) Billitzer, Z. phys. Chem. **51**, 129 (1905); Zsigmondy, Kolloidchemie. 2. Auflage, S. 58 (1918).
10a) Muthmann, Lieb. Ann. **238**, 124 (1887).
11) Marchetti, Z. anorg. Chem. **19**, 391 (1899).
12) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2964, Anm. (1905).
13) Dumanski, Kolloid-Ztschr. **7**, 20 (1910).
14a) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1095 (1904).
14b) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1766 (1904).
14c) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2963 (1905).
15) Coehn, Z. f. Elektroch. **15**, 653 (1909).
16) Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1608 (1899).
17) Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2214 (1914); Paal u. Büttner, ebenda **48**, 220 (1915).
18) Freundlich u. Leonhardt, Kolloidch. Beih. **7**, 172 (1915).
19) Wintgen, Kolloidch. Beih. **7**, 251 (1915).
20) Berzelius, Lehrbuch Bd. II, S. 348 (1844).
21) Péchard, Compt. rend. **118**, 804 (1894).
22) Linder u. Picton, J. Chem. Soc. **67**, 63 (1895).

Abgeschlossen im April 1919.

G. Jander.

Wolfram. W.

Atomgewicht des Wolframs.

W = 184,1 (O = 16, Ag = 107,880).

Die analytischen Schwierigkeiten, die bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Molybdäns so störend auftraten, machen sich im gleichen Umfange bei der Analyse der Wolframverbindungen bemerkbar, weil auch diese wenig ausgeprägte Eigenschaften besitzen, durch die sie zu genauesten analytischen Bestimmungen geeignet erscheinen könnten. Dazu kommt noch die große Schwierigkeit der Reindarstellung der W-Verbindungen. Die chemische Ähnlichkeit zwischen W und Mo und zwischen ihren Verbindungen ist groß und geht analytisch so weit, daß die letzten Spuren Mo sich nur äußerst schwierig aus dem W entfernen lassen. Wie mühselig dies ist, zeigen die dahingehenden Untersuchungen von Friedheim und Meyer[20]) und von Smith und seinen Mitarbeitern[22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 34, 35]). Die älteren Untersuchungen haben diesen Punkt meistens nicht genügend beachtet, was bei ihrer Bewertung wohl zu berücksichtigen ist.

Auch an der Einheitlichkeit der reinen Wolframverbindungen sind gelegentlich Zweifel geäußert worden. So glaubt Gerber[40]) die Existenz der von Mendelejeff vorausgesagten Metalle Ekamangan und Dvimangan als Begleiter des Mo und des W nachgewiesen zu haben. Er nennt das erste Element Neomolybdän und erteilt ihm ohne experimentelle Belege das Atomgewicht 100, während dem Begleiter des W, dem Neowolfram, das Atomgewicht 186,3 bis 186,4 zukommen soll. Spektroskopisch sollen sich Mo und Neomolybdän einerseits und W und Neowolfram andererseits voneinander nicht unterscheiden. Sie sollen isotop sein. Abgesehen davon, daß Barbe[41]) auf Grund seiner Versuche die Existenz dieser nur vermuteten Elemente bezweifelt, muß nach dem heutigen Stande unserer Anschauungen über die Struktur der Atome das Neomolybdän oder Ekamangan die Ordnungszahl 43 besitzen und ebenso wie das Neowolfram oder Dvimangan mit der Ordnungszahl 75 in der siebenten Gruppe des periodischen Systems stehen. Diese Elemente könnten dann aber mit Mo und W keine so weitgehende chemische Ähnlichkeit haben oder mit ihnen gar isotop sein.

Es liegt bisher kein genügender Grund vor, an der Einheitlichkeit des Mo und des W zu zweifeln.

1. Wahl des Atomgewichtes.

Die Größe des Atomgewichtes des Wolframs in bezug auf Sauerstoff konnte Berzelius ohne Schwierigkeit aus der Zusammensetzung des Wolframsäureanhydrids und aus der großen Analogie der Verbindungen dieses Ele-

mentes mit denen des Molybdäns bestimmen. Berzelius schreibt[4]): „Die Verbindungen dieses Metalles mit Sauerstoff und Schwefel geben die Multipla von 2 und 3, und die Sättigungskapazität der Wolframsäure und des Wolframschwefels ist ein Drittel vom Gehalte dieser Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel. Man kann folglich mit Recht annehmen, daß diese Säure drei Atome Sauerstoff enthält". Ferner führt er aus[6]): „Das Metall hat mit dem Molybdän gleiche Oxydationsreihe, und seine Säure enthält in den neutralen Salzen dreimal den Sauerstoff der Base. Die wolframsauren Salze sind isomorph mit den molybdänsauren, ihre innere Konstitution ist dieselbe".

Auf Grund dieses chemischen Beweises kommt also dem Wolframsäureanhydrid die Formel WO_3 zu. Damit ist die ungefähre Größe des Atomgewichtes des W in bezug auf Sauerstoff gegeben. Sie liegt bei 184. Die Zusammensetzung der anderen Verbindungsstufen des Wolframs läßt sich nun leicht ableiten, und ihre Entwicklung hat keine Schwierigkeiten gemacht.

Ein Versuch von Persoz (père et fils)[14]), das Wolframsäureanhydrid in seiner Zusammensetzung den seltenen Erdsäuren Nb_2O_5 und Ta_2O_5 an die Seite zu stellen und ihm die Formel W_2O_5 mit dem Atomgewichte 165 zu erteilen, konnte durch Roscoe[17]) auf Grund von Dampfdichtebestimmungen leicht widerlegt werden.

Die Richtigkeit der Wahl des Atomgewichtes des W durch Berzelius wurde dann noch durch folgende Befunde gestützt:

a) Molekulargewichte. Ein Versuch Debrays[15]), die Dampfdichte des Wolframhexachlorids zu bestimmen, ergab zu geringe Werte. Indessen konnte Roscoe[17]) zeigen, daß dieser zu kleine Wert auf einen Zerfall des WCl_6 in der Hitze zurückzuführen ist. Bei 350° fiel der beobachtete Wert der Dampfdichte mit dem für W = 184 berechneten fast zusammen. Dieselbe genügende Übereinstimmung ergab sich bei 350° auch zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Dampfdichte des vergasten WCl_5 und WCl_4O. Damit war die Annahme der Persoz[14]), daß in dem Wolframsäureanhydrid ein fünfwertiges W-Atom anzunehmen sei, erledigt und die Schlußfolgerung des Berzelius als richtig bewiesen.

Die Dampfdichte des Wolframhexafluorids WF_6 bestimmten Ruff und Eisner[36]) bei 0° zu 286,6, während sich mit W = 184 der Wert 298 dafür berechnet.

Diese Werte sprechen also sämtlich eindeutig dafür, daß das Atomgewicht des W in der Nähe von 184 liegt.

b) Atomwärme. Die spezifische Wärme des Wolframs hängt (abgesehen von tiefsten Temperaturen) nur wenig von der Temperatur ab. Das Produkt aus den gefundenen spezifischen Wärmen und dem Atomgewichte des W 184 nach Berzelius bewegt sich um den Wert 6,4 herum, hat also den von Dulong und Petit geforderten Wert. Nordmeyer und Bernoulli[37]) bestimmten die spezifische Wärme des W zu 0,0357. Defaczq und Guichard[33]) benutzten ein von Moissan hergestelltes Wolfram mit 0,16 Proz. Verunreinigungen und fanden die Werte 0,0340 und 0,0366. Grodspeed und Smith[27]) maßen an einem pulverförmigen Produkt die spezifische Wärme zu 0,0338. Das Mittel aus allen Bestimmungen ist 0,035, woraus sich das Atomgewicht des Wolframs zu 6,4 : 0,035 = 183 in guter Übereinstimmung mit dem Werte des Berzelius ergibt.

c) Isomorphie. Nach Berzelius[6]) sind die wolframsauren und molybdänsauren Salze isomorph. Dadurch schließen sie sich den Sulfaten, Selenaten

und Chromaten an, und es werden in ihnen rund 184 Teile W durch angenähert 32 Teile S, 79 Teile Se, 52 Teile Cr und 96 Teile Mo vertreten. Genauere Angaben über diese Isomorphieverhältnisse sind jedoch bisher nicht vorhanden.

Daß aber das Natriumwolframat und -molybdat miteinander isomorph sein müssen, machen die Löslichkeitsuntersuchungen von R. Funk[32]) wahrscheinlich. Er fand, daß beide Na-Salze sowohl ein Di- wie auch ein Dekahydrat bilden, und daß die Löslichkeitstemperaturkurven dieser Hydrate einander parallel laufen. Durch das Dekahydrat stellt sich das Na-Wolframat außer dem Molybdat auch dem entsprechend hydratisierten Sulfat, Selenat und Chromat an die Seite. Wenn der Isomorphismus bisher kristallographisch auch noch nicht ganz einwandfrei bewiesen ist, so dürfte er doch hiernach außer Zweifel stehen. Auf jeden Fall widersprechen diese Erscheinungen nicht der von Berzelius gewählten Größenordnung des Atomgewichts von W.

d) Faradaysches Gesetz. Le Blanc und Byers[38]) haben das anodische Verhalten einer Wolframelektrode untersucht und gefunden, daß dieses Metall in saurer Natriumphosphat- und in Phosphorsäurelösung bezogen auf Wasserstoff sechswertig, als Wolframsäure, in Lösung geht. Dieselbe Oxydation findet auch in schwefelsaurer und in oxalsaurer Lösung statt.

Daß ein Atomgewicht Wolfram in der Wolframsäure sechs Atomgewichten Silber äquivalent ist, zeigen auch einige Versuche von Smith[22]) sowie von Rosenheim und Dehn[39]), bei denen durch metallisches W aus ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung metallisches Ag ausgefällt wurde. Es entsprachen z. B. 0,1037 und 0,1030 g W 0,3657 und 0,3614 g Ag, während das Verhältnis W:6Ag die Mengen 0,3652 und 0,3627 erfordert. Dieselben Ergebnisse brachten die übrigen Versuche, so daß nicht daran zu zweifeln ist, daß das W in der Wolframsäure in bezug auf Ag = 108 sechswertig mit dem Atomgewicht 184 ist.

e) Periodisches System. Dem von Berzelius gewählten Atomgewichte 184 entspricht auch die Stellung des Wolframs im natürlichen System der Elemente. Mit diesem Werte gehört es in die sechste Gruppe und zwar in die Chromuntergruppe. Die Zugehörigkeit zu dieser Gruppe wird namentlich durch die Existenz der Wolframsäure und ihrer Salze bewiesen, die sämtlich dem Gruppentypus H_2XO_4 entsprechen. Auf die häufig unangenehm große Ähnlichkeit zwischen Mo und W ist schon wiederholt hingewiesen.

Auch nach der Ordnungszahl 74, die dem W auf Grund der charakteristischen Hochfrequenzspektren zuerteilt werden muß, gehört das W in die Cr-Mo-Gruppe. Mit der Ordnungszahl 74 folgt es dem Ta (73) und schließt sich über das noch fehlende Dvimangan an das Osmium mit der Ordnungszahl 76 an.

2. Bestimmung des Atomgewichtes.

Die meisten Bestimmungen des Atomgewichtes des Wolframs beruhen auf der Festlegung des Verhältnisses $W:WO_3$, und dieses ist auch von allen benutzten Verfahren das günstigste, bei dem die Versuchsfehler sich am besten ausschalten oder wenigstens verringern lassen. Die Bedeutung und der Wert der Untersuchungen, welche auf der Analyse des Hexachlorids und verschiedener Wolframate beruhen, treten dagegen erheblich zurück.

Der großen Ähnlichkeit zwischen Mo und W zufolge lassen sich das W und seine Salze nur sehr schwierig so molybdänfrei darstellen, wie es die heutigen Ansprüche an die Reinheit der zu analysierenden Stoffe erfordern. Wegen dieses kleinen Mo-Gehaltes können daher die älteren Atomgewichtsbestimmungen nicht hoch bewertet werden und sollen deshalb auch nur kurz besprochen werden.

Die ersten Analysen, welche sich zu Atomgewichtsbestimmungen eigneten, sind von Klaproth[1]) ausgeführt und von Berzelius[2, 3]) ausgewertet worden. Es lieferten 100 Teile $CaWO_4$ 32 Teile $CaCO_3$ und 77,75 Teile WO_3, woraus Berzelius berechnet, daß im WO_3 79,1 Teile W und 20,9 Teile O enthalten sind. Bucholz fand nach Angaben von Berzelius die Zusammensetzung 80 Teile W und 20 Teile O. Aus diesen Angaben berechnet sich, bezogen auf O = 16,000, **W = 181** und **192.**

1. Die erste Analyse, die eigens zum Zwecke der Bestimmung des Atomgewichtes unternommen wurde, rührt aus dem Jahre 1825 von Berzelius[4]) her. Er führte 899 Teile WO_3 durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome in 716 Teile W über, während andererseits 676 Teile W bei der Oxydation 846 Teile WO_3 lieferten. Daraus folgt **W = 188** und **191.**

Eine ältere Analyse, bei der WS_2 zu WO_3 verbrannt worden war, wird von Berzelius[4]) selbst als unzuverlässig bezeichnet. Er hatte hier gefunden, daß im WO_3 auf 19,9 Teile Sauerstoff 80,1 Teile Wolfram kamen, während sich aus Versuchen über die Sättigungskapazität der Wolframsäure die Zahlen 20,2 und 79,8 ergeben hatten.

Einige spätere Versuche von Malaguti[5]) brauchen nur erwähnt zu werden. Er hatte versucht, WO_3 zu dem blauen Oxyde W_2O_5 zu reduzieren. Als Atomgewichtsbestimmungen sind diese Versuche wegen ihrer Ungenauigkeit unbrauchbar.

2. Eine recht sorgfältige Untersuchung wurde dann im Jahre 1850 von Schneider[7]) ausgeführt, der ungewöhnlich große Mühe auf die Herstellung Mo-freien Materials verwandte. Fast ein halbes Jahrhundert später, 1896, hat Schneider[28]) seine Versuche noch einmal aufgenommen, um zu bestätigen, daß sein W auch wirklich Mo-frei gewesen ist. Er konnte zeigen, daß beim Erhitzen seiner W-Präparate im HCl-Strom kein flüchtiges $H_2MoO_3Cl_2$ auftrat. Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider so weit auseinanderliegenden Arbeiten ist recht gut. Bei der ersten Untersuchung, bei der das WO_3 in einem Rohr aus böhmischem Glase in einem Porzellanschiffchen durch H_2 reduziert wurde, ergaben:

4,4595 g WO_3	3,538 g W	$WO_3 : W = 1{,}2605$
5,683	4,504	1,2618
2,673	2,120	1,2609
5,021	3,983	1,2606
6,339	5,030	1,2602
	Mittel der 3 letzten Werte:	1,2606

Bei den beiden ersten Versuchen war eine geringe Sublimatbildung aufgetreten, weshalb sie zur Berechnung nicht herangezogen werden. Es liegt hier die erste genauere Bestimmung des Atomgewichtes des W vor. Allerdings gehen die Wägungen nur bis zur dritten Stelle nach dem Komma. Auch fehlt die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum, so daß

die erste Stelle nach dem Komma im Atomgewichte schon unsicher sein dürfte. Mit dem angegebenen Mittelwerte folgt für O = 16,000 **W = 184,2.**

Bei den Oxydationsversuchen, die in sich weniger gut stimmen, ergaben:

3,830 g W	4,828 g WO_3	$WO_3 : W =$ 1,2606
1,8915	2,3845	1,2606
3,715	4,6875	1,2618
		Mittel: 1,2610

Daraus ergibt sich **W = 183,9.**

Bei den Kontrollversuchen im Jahre 1896 ergaben:

2,0738 g WO_3	1,6450 g W	$WO_3 : W =$ 1,26061
4,0813	3,2400	1,26090
6,1547	4,8811	1,26092
		Mittel: 1,26081

Daraus folgt **W = 184,0.**

Bei den Oxydationsversuchen ergaben:

1,5253 g W	1,9232 g WO_3	$WO_3 : W =$ 1,26087
3,1938	4,0273	1,26097
4,7468	5,9848	1,26081
		Mittel: 1,26089

Daraus folgt **W = 184,0.**

Die Übereinstimmung der beiden letzten Versuchsreihen ist vortrefflich. Das Mittel sämtlicher Schneiderschen Versuche ist **184,0** mit einem erheblichen Grade von Sicherheit.

Die Ergebnisse Schneiders aus dem Jahre 1850 wurden damals auch von Marchand[8]), dessen Assistent Schneider gewesen war, bestätigt. Marchand schreibt in einem Briefe an Fr. Wöhler, allerdings ohne Angabe der Versuchsbedingungen, daß bei zwei Reduktionsversuchen 100 g WO_3 20,693 und 20,698 g Sauerstoff abgaben, so daß auf 1 g W 1,26092 und 1,26100 g WO_3 kommen, im Mittel also 1,26096. Daraus berechnet sich W = 183,9. Bei zwei Oxydationsversuchen nahmen 100 g W 26,07 und 26,02 g Sauerstoff auf, so daß 1 g W 1,2607 und 1,2602, im Mittel 1,26045 g WO_3 entspricht. Daraus ergibt sich W = 184,3. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche weichen voneinander zu sehr ab, als daß ihnen größerer Wert beigelegt werden könnte.

3. Zur selben Zeit hat auch v. Borck[9]) reines W darzustellen versucht, gibt aber kein Kriterium für die Abwesenheit von Mo. Durch Reduktion des WO_3 im H_2-Strom ergaben in sieben Versuchen

41,3353 g WO_3 32,7694 g W $WO_3 : W =$ 1,26133.

Daraus folgt **W = 183,7.**

Diese Versuche stimmen unter sich nur mäßig überein. Die größte Abweichung beträgt 0,15 Proz.

v. Borck stellte dann noch zwei Oxydationsversuche an, bei denen 4,8055 g W 6,0560 g WO_3 lieferten. 1 g W entspricht also 1,26027 g WO_3. Daraus folgt **W = 184,4.**

Die beiden Versuchsreihen weichen voneinander zu sehr ab; möglicherweise ist die Oxydation oder die Reduktion nicht vollständig gewesen.

4. Eine Untersuchung von A. Riche[10]) kann außer Betracht bleiben. Denn abgesehen davon, daß die fünf Bestimmungen Unterschiede bis zu 0,5 Proz. voneinander aufweisen, führen sie auch zu einem viel zu kleinen Ergebnisse. Die Versuche müssen mit einem grundsätzlichen Fehler behaftet sein, der aber heute nicht mehr festzustellen ist. Riche hat auch mit viel zu geringen Substanzmengen bei mangelhafter Genauigkeit der Wägung gearbeitet. Es ergaben bei 5 Reduktionsversuchen

$$3{,}765\ g\ WO_3 \qquad 2{,}952\ g\ W \qquad WO_3 : W = 1{,}2754,$$

woraus sich ergibt $\mathbf{W = 174.}$

5. Im Jahre 1859 benutzte J. Dumas[11]) ein Wolframsäureanhydrid, das er nach drei verschiedenen Verfahren hergestellt hatte. Er nahm die Reduktion in einem unglasierten Porzellanschiffchen vor, weil Pt von dem entstehenden W angegriffen wird. Der Wert der Versuche Dumas' wird dadurch beeinträchtigt, daß er mit sehr kleinen Substanzmengen arbeitete und die Wägungen dabei nur auf drei Dezimalstellen ausführte. Trotzdem weichen die Bestimmungen untereinander nur um 0,16 Proz. ab. Es ergaben bei der Reduktion im Wasserstoffstrom:

2,784 g WO_3	2,208 g W	$WO_3 : W = 1{,}2609$
2,994	2,373	1,2617
4,600	3,649	1,2606
0,985	0,781	1,2612
0,917	0,727	1,2613
0,917	0,728	1,2596
1,717	1,362	1,2606
2,988	2,370	1,2608
		Mittel: 1,2608

Daraus ergibt sich $\mathbf{W = 184{,}0.}$

6. Eine Untersuchung von Bernoulli[12]) ist trotz der aufgewendeten Mühe heute nicht mehr brauchbar. Bernoulli gibt an, daß sein WO_3 etwas grünlich gefärbt gewesen ist. Dies deutet aber auf einen Gehalt an Alkalien hin, durch welche wiederum die Reduktion erschwert und teilweise verhindert wird. In sechs Versuchen ergaben 32,1961 g WO_3 25,5476 g W. Die größte Abweichung beträgt 1 Prozent! Demnach entspricht 1 g W 1,26024 g WO_3, woraus sich berechnet $\mathbf{W = 184.}$

Bei der Oxydation ergaben in vier Versuchen 14,3520 g W 18,0349 g WO_3. Es entspricht also 1 g W 1,25661 g WO_3. Daraus folgt $\mathbf{W = 187.}$

Die Übereinstimmung der Versuche ist hier besser, aber es liegt ein heute nicht mehr genau nachweisbarer Versuchsfehler vor, der ein viel zu hohes Ergebnis zur Folge hat.

7. Aus dem Jahre 1864 rühren zwei gut übereinstimmende Reduktionsversuche von J. Persoz[14]) her, der allerdings dem Wolframsäureanhydrid die unrichtige Zusammensetzung W_2O_5 zuschreiben wollte. Es ergaben:

1,2999 g WO_3	1,4274 g W	$WO_3 : W = 1{,}26097$
2,249	1,784	1,26065
		Mittel: 1,26081

Daraus berechnet sich $\mathbf{W = 184{,}0.}$

8. Im Jahre 1872 stellte sich H. E, Roscoe[12]) WO_3 durch hydrolytische Zersetzung des Wolframoxychlorides her und erhielt so ein rein gelbes Pulver, das beim Erhitzen im Platintiegel auch gelb blieb, während es beim Erhitzen im Glasrohr infolge Alkaliaufnahme sich etwas grünlich färbte. Roscoe reduzierte und oxydierte bei seinen Versuchen stets dieselbe Menge Substanz. Auffälligerweise wird das Gewicht des WO_3 von Versuch zu Versuch stets geringer, während das W dabei an Gewicht zunimmt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Oxydationen und Reduktionen infolge des Zusammensinterns des Materials durch das andauernde Erhitzen allmählich weniger vollständig werden. Dann würde nur der erste Versuch Anspruch auf Genauigkeit haben. Es ergaben:

7,8840 g WO_3	6,2438 g W	$WO_3 : W = 1{,}26269$
7,8806	6,2481	1,26128
7,8792	6,2488	1,26092
		Mittel: 1,26163

Daraus berechnet sich **W = 183,5.**

Die Versuche weichen um 0,14 Proz. voneinander ab! Bei den Oxydationsversuchen ergaben:

6,2438 g W	7,8806 g WO_3	$WO_3 : W = 1{,}26215$
6,2481	7,8792	1,26106
		Mittel: 1,26160

Daraus folgt **W = 183,5.**

9. Im Jahre 1886 versuchte Waddell[19]) ein Wolframpräparat zu gewinnen, das frei von Kieselsäure und Molybdän war. Wie indessen Pennington und Smith[25]) zeigen konnten, war Waddells Verfahren zur Entfernung des Mo nicht ausreichend. Bei der Reduktion seines Wolframsäureanhydrids im Wasserstoffstrom ergaben in fünf Versuchen 9,0918 g WO_3 7,2128 g W. Es entspricht also 1 g W 1,26041 g WO_3. Daraus ergibt sich dann **W = 184,3.**

10. Da aus den früheren Arbeiten hervorging, wie außerordentlich schwierig sich die letzten Mo-Mengen aus dem W entfernen lassen, so haben sich E. F. Smith und seine Mitarbeiter eingehend mit dieser Frage beschäftigt. Nachdem schon Untersuchungen von Friedheim und Meyer[20]) vorangegangen waren, wandten Pennington und Smith[25]) auf Grund der Versuche von Smith und Oberholtzer[23]) und von Smith und Maas[24]) das Verfahren von Debray[15]) und von Péchard[21]) zur Beseitigung des Mo als $H_2MoO_3Cl_2$ an. Der Nachweis der völligen Entfernung des Mo in dieser flüchtigen Form durch Sublimation im HCl-Strom wird im Ausbleiben der empfindlichen Schwefelcyanreaktion von Braun[13a]) erblickt. Auf die Entfernung anderer Verunreinigungen waren die Verfasser ebenfalls sorgfältig bedacht. Das so erhaltene reine WO_3 wurde dann nach von der Pfordten[18]) im Platintiegel mit Wasserstoff zu metallischem W reduziert, das bei 0^0 die Dichte 18,64 besaß. Hier fehlt aber das Kriterium, daß dieses W-Pulver nicht etwa noch eingeschlossene WO_3-Teilchen, vielleicht als Wolframat, oder niedere W-Oxyde enthielt. Enthält das so dargestellte W aber etwas gebundenen Sauerstoff, so muß das mittels Oxydation dieses W bestimmte Atomgewicht etwas zu hoch ausfallen.

Pennington und Smith[25]) haben ihr W-Pulver durch Erhitzen im Porzellantiegel zu WO_3 oxydiert und das Fortsublimieren des entstandenen WO_3 zu vermeiden gesucht. Die Wägungen sind auf den leeren Raum umgerechnet. Es ergaben:

0,862871 g W	1,086823 g WO_3	$WO_3 : W =$ 1,25954
0,650700	0,819600	1,25956
0,597654	0,752797	1,25958
0,666820	0,839923	1,25959
0,428228	0,539396	1,25960
0,671920	0,846326	1,25956
0,590220	0,743413	1,25955
0,568654	0,716242	1,25954
1,080973	1,361573	1,25958
		Mittel: 1,259556

Daraus ergibt sich **W = 184,9.**

Unter sich zeigen diese Werte sehr gute Übereinstimmung. Aber gegenüber den besten älteren Ergebnissen sind sie um eine volle Einheit zu hoch, so daß Smith selbst sich zu neuen Untersuchungen veranlaßt sah. Eine eingehende, sehr sorgfältige kritische Betrachtung von Schneider[28]), der im Anschluß daran seine älteren, schon besprochenen Versuche einer Kontrolle unterwarf (vgl. S. 706), verstärkte zudem noch die Zweifel an der Richtigkeit dieses auffallend hohen Wertes. Allerdings scheinen die hauptsächlichsten Einwände Schneiders — zu kleine Substanzmengen und WO_3-Verluste durch Sublimation während des Erhitzens — doch nicht durchschlagend und völlig beweisend zu sein. Auf die Möglichkeit eines Sauerstoffgehaltes des Ausgangsmetalles geht Schneider indessen nicht ein. Auch Clarke nimmt an, daß Schneiders Einwände zur Erklärung des hohen Wertes von Pennington und Smith nicht ausreichen.

11. Auf Veranlassung von Smith hat dann Shinn[29]) diese Versuche wieder aufgenommen. Er oxydierte ebenfalls W zu WO_3. Es ergaben in vier Versuchen 0,60491 g W 0,76196 g WO_3. Es entspricht also 1 g W 1,2598 g WO_3, woraus sich berechnet **W = 184,9.**

Diese Zahl fällt mit dem Werte von Pennington und Smith zusammen. Aber wir können sie keineswegs als Beweis für die Richtigkeit und Fehlerfreiheit dieser Untersuchungen ansehen, da Shinn sich bei seinen Versuchen an diejenigen seines Lehrers gehalten hat und daher wohl dieselbe Fehlerquelle wie bei seinen beiden Vorgängern vorliegt.

12. Die auffallend hohen Atomgewichte der beiden letzten Untersuchungen veranlaßten Hardin[30]), sich mit den Fehlerquellen der einzelnen Methoden eingehender zu befassen. Er konnte zeigen, daß das Wolframsäureanhydrid Stickstoff sehr fest hält, und daß es bei hohen Temperaturen doch etwas flüchtig ist. Seine Oxydationsversuche bestätigen die schon oben gemachte Bemerkung, daß die durch Oxydation des W erhaltenen Werte zu etwas anderen Atomgewichten führen, als die durch Reduktion von WO_3 gewonnenen. Bei 64 Versuchen, die Hardin nach beiden Verfahren anstellte, ergab der höchste Oxydationswert ein Atomgewicht von 185,0, der niedrigste Reduktionswert ein solches von 183,5. Die Ergebnisse schwanken indes zu unregelmäßig und in zu weiten Grenzen, als daß sie brauchbar wären.

Hardins Ergebnisse wurden dann durch Taylor[34]) bestätigt. Dieser zeigte, daß das Wolframsäureanhydrid Eisen und Mangan in komplexer Form sehr fest gebunden enthalten kann, so daß diese Verunreinigungen sehr schwer zu entfernen sind. Durch die Gegenwart von Fe und Mo wird das Atomgewicht des W erniedrigt, durch Anwesenheit von Mn aber erhöht.

Auch Thomas[31]) beschäftigte sich mit der Reinheit der Wolframsäure und konnte erreichen, daß mehrere WO_3-Proben verschiedener Herkunft nach sorgfältiger Reinigung identisch, also einheitlich waren. Andererseits fand auch er, daß die Atomgewichte verschieden ausfallen, je nachdem man W oxydiert oder WO_3 reduziert. Er erhielt in sieben Versuchen als Mittelwert das Atomgewicht 184,7 mit Abweichungen von nicht weniger als 0,7, so daß auch seine Werte nicht weiter in Betracht kommen.

13. Eine sehr eingehende Untersuchung rührt von Smith und Exner[35]) her, welche die Fehlerquellen der verschiedenen Verfahren auf Grund der Untersuchungen ihrer Vorgänger und Mitarbeiter berücksichtigen konnten. Nachdem sie ihr Wolfram in sorgfältigster Weise von den hartnäckigen Verunreinigungen Fe, Mn und Mo befreit hatten, wurde es in das Hexachlorid übergeführt, welches zum Teil als solches als Ausgangsstoff für eine weiter unten zu besprechende Atomgewichtsbestimmung diente, zum Teil aber über das Trioxyd in metallisches W von der Dichte 19 verwandelt wurde. Dieses Metall ergab dann bei der Oxydation in 23 Versuchen, auf den luftleeren Raum berechnet, folgende Werte:

2,24552 g W	2,83144 g WO_3	$WO_3 : W =$ 1,26093
1,78151	2,24619	1,26084
1,63590	2,06270	1,26090
1,38534	1,74665	1,26081
1,29903	1,63774	1,26074
2,01302	2,53781	1,26070
2,18607	2,75632	1,26086
2,36755	2,98478	1,26067
1,94958	2,45781	1,26068
4,43502	5,59141	1,26075
2,37603	2,99548	1,26070
2,58780	3,26260	1,26081
2,58503	3,25886	1,26068
2,38298	3,00441	1,26078
2,05578	2,59169	1,26068
3,60828	4,54915	1,26075
6,22621	7,84949	1,26071
5,28444	6,66239	1,26076
3,99095	5,03138	1,26070
7,30166	9,20647	1,26089
3,44143	4,33870	1,26073
2,67709	3,37541	1,26084
4,96735	6,26229	1,26068
		Mittel: 1,260765

Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen voneinander sind nur sehr gering und betragen im ungünstigsten Falle nur 0,02 Proz. Der wahrscheinliche Fehler ist $\pm$ 0,000055. Es berechnet sich **W = 184,07.**

In Anbetracht der überaus sorgfältigen Reinigung des Ausgangsmaterials und der einwandfreien Durchführung der einzelnen Bestimmungen muß dieser Untersuchung großes Gewicht beigelegt werden. Die zuverlässigsten Bestimmungen der älteren Zeit stimmen mit dem Ergebnisse von Smith und Exner recht gut überein, so die Werte von Schneider und Dumas.

Neben der theoretisch so einfachen, praktisch aber recht schwierigen Bestimmung des Verhältnisses $W : WO_3$ hat man auch noch andere Verhältnisse zur Bestimmung des Atomgewichtes des W festzulegen versucht, die im folgenden besprochen werden sollen.

14. Roscoe[17]) stellte sich reines Wolframhexachlorid her, indem er reines Wolframmetall, das er über das Oxychlorid $WOCl_4$ gewonnen hatte, sorgfältig unter Ausschluß der Luft chlorierte. Das erhaltene Chlorid war frei von Oxychlorid und niederen Wolframchloriden. Das WCl_6 wurde im Verbrennungsrohr gewogen und bei dem ersten Versuche mit Wasserstoff reduziert, wobei der entstandene Chlorwasserstoff aufgefangen und als AgCl gewogen wurde. Es ergaben 19,5700 g WCl_6 42,4127 g AgCl. Daraus folgt mit $Ag = 107{,}880$ und $Cl = 35{,}457$ **W = 184,1.**

Bei dem zweiten Versuche wurde das Hexachlorid durch längeres Stehen in einer feuchten Atmosphäre hydrolysiert und dann im Wasserstoffstrom zu W reduziert. Es ergaben 10,4326 g WCl_6 4,8374 g W. Daraus folgt mit $Cl = 35{,}457$ **W = 183,9.**

Leider hat Roscoe nur je einen Versuch ausgeführt, so daß die Bewertung nicht allzu hoch sein kann. Immerhin ist es sehr bemerkenswert, wie gut diese beiden, zweifellos sehr sorgfältig ausgeführten Bestimmungen mit den besten anderen Werten harmonieren.

15. Ebenfalls vom Wolframhexachlorid gingen Smith und Exner[35]) aus und konnten so ihre bereits besprochene Untersuchung in schöner Weise ergänzen. Sie hydrolysierten sorgfältigst gereinigtes WCl_6 und bestimmten die erhaltene Menge WO_3. Es ergaben, auf den luftleeren Raum umgerechnet:

3,18167 g WCl_6	1,86085 g WO_3	$WO_3 : WCl_6 = 0{,}58487$
2,66612	1,55903	0,58476
3,52632	2,06244	0,58487
1,52117	0,88972	0,58489
1,22299	0,71523	0,58482
2,28445	1,33603	0,58484
3,25404	1,90337	0,58493
3,37078	1,97133	0,58483
7,76488	4,54082	0,58479
2,08764	1,22114	0,58494
2,80141	1,63859	0,58492
3,24328	1,89681	0,58484
4,97475	2,91262	0,58489
3,04036	1,77838	0,58492
4,31046	2,52133	0,58493
3,21201	1,29381	0,58490
2,70368	1,58135	0,58489
3,60658	2,10934	0,58486
2,63037	1,53835	0,58484

3,41668 g WCl_6	1,99808 g WO_3	$WO_3 : WCl_6 = 0{,}58480$
3,49940	2,04675	0,58489
3,86668	2,26145	0,58486
3,40202	1,98970	0,58486
3,20661	1,87533	0,58483
3,26386	1,90909	0,58492
6,73833	3,94031	0,58476
7,37889	4,31643	0,58497
		Mittel: 0,584868

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes beträgt nur $\pm 0{,}000067$. Das Atomgewicht des W berechnet sich mit $Cl = 35{,}457$ zu **$W = 184{,}10$.**

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Ergebnis der andern Untersuchung von Smith und Exner überein, welche das Atomgewicht 184,07 geliefert hatte. Wir dürfen wohl annehmen, daß beide Werte der Wahrheit nahekommen und ein hohes Maß von Zuverlässigkeit besitzen.

16. In seiner bereits erwähnten Untersuchung über die Fehlerquellen bei der Bestimmung des Atomgewichtes des W hat Taylor[34]) auch das Verhältnis $WO_3 : CO_2$ festzulegen versucht. Er erhitzte Na_2CO_3 zusammen mit gewogenen Mengen WO_3 und bestimmte das Gewicht der ausgetriebenen Menge CO_2. Es ergaben in vier Versuchen 11,7186 g WO_3 2,2281 g CO_2, so daß 1 g WO_3 0,190125 g CO_2 entspricht. Daraus ergibt sich mit $C = 12{,}005$ **$W = 183{,}5$.**

Die größten Abweichungen der Einzelbestimmungen sind 0,13 Proz.! Das Verfahren ist bereits in seiner Grundlage ungünstig, da aus einer kleinen CO_2-Menge gegenüber einer fünfmal größeren WO_3-Menge auf das Atomgewicht des W geschlossen werden muß.

17. Dieselbe Methode wurde dann auch von Smith und Exner[35]) angewendet. Aber sie finden, daß dieses Verfahren verschiedene Fehler enthält und nicht zu zuverlässigen Werten führt. In 10 Bestimmungen lieferten ihnen 35,60124 g WO_3 6,76635 g CO_2, so daß 1 g WO_3 0,189996 g CO_2 entspricht. Daraus folgt mit $C = 12{,}005$ **$W = 183{,}6$.**

18. Ein Verfahren, das wenig Zutrauen verdient und schon von Riche[10]) und Bernoulli[12]) mit wenig Erfolg versucht worden war, haben 1894 Smith und Desi[26]) angewendet. Sie wogen das bei der Reduktion des Wolframsäureanhydrids auftretende Wasser. Das benutzte WO_3 war von Verunreinigungen sorgfältig befreit, und das Wasser wurde durch $CaCl_2$ aufgefangen. In sechs Versuchen ergaben, auf den luftleeren Raum umgerechnet, 5,906494 g WO_3 1,37184 g H_2O, 1 g WO_3 also 0,232258 g H_2O. Mit $H = 1{,}008$ ergibt sich **$W = 184{,}7$.**

Dieser Wert ist ungewöhnlich hoch, und Smith und Exner haben ihn bereits selbst zurückgewiesen, wie sie denn diese Methode für wenig geeignet halten.

19. Ebenfalls eine Wasserbestimmung wurde von Thomas[31]) im Jahre 1899 ausgeführt, indem er den Kristallwassergehalt des Salzes $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ zu bestimmen versuchte. Indessen bezeichnet der Verfasser selbst das Verfahren als ungeeignet, und tatsächlich zeigen die Bestimmungen der verschiedenen Versuchsreihen Abweichungen bis zu 1 Proz. auf. Diese ungenauen Ergebnisse können daher hier fortgelassen werden.

20. Um das Atomgewicht des W zu bestimmen, ging Scheibler[13]) 1861

von dem Bariumsalze der von ihm entdeckten Metawolframsäure aus. Der Reinigung der Wolframsäure hatte Scheibler besonders große Sorgfalt zugewendet, weil er entscheiden wollte, ob sie eine einfache Säure oder ein Gemisch mehrerer sich ähnlich verhaltender Säuren sei. Er kam zu dem Ergebnis, daß die Wolframsäure einheitlich ist. Das Bariummetawolframat gewann Scheibler in reinem Zustande und bestimmte darin sowohl das Ba wie auch das Kristallwasser. Beim Entwässern des Salzes $BaO \cdot 4WO_3 \cdot 9H_2O$ durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz ergaben in fünf Versuchen 14,4879 g Salz 1,8888 g H_2O, so daß auf 1 g Salz 0,13039 g H_2O kommen. Die Abweichungen zwischen den Einzelbeziehungen gehen bis zu 0,3 Proz.! Mit Ba = 137,43 und H = 1,008 folgt **W = 184,0.**

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Barium des Metawolframats als Sulfat ausgefällt. Indessen weist schon Scheibler selbst auf die Adsorption von WO_3 durch das gefällte $BaSO_4$ hin, die eine starke Fehlerquelle in sich birgt. Die vier Bestimmungen weichen auch um nicht weniger als 0,35 Proz. voneinander ab, und auch die Bestimmungen der Wolframsäure aus den Sulfatfiltraten stimmen nicht besser überein, so daß auf ihre Wiedergabe hier verzichtet werden kann.

21. Zum Schluß sei noch eine Untersuchung von Zettnow[16]) aus dem Jahre 1867 erwähnt, der sowohl wolframsaures Eisen wie auch Silber analysierte. Das Eisenwolframat war von ihm künstlich dargestellt und als reines Salz betrachtet worden, was aber nach der Darstellungsweise, nämlich Zusammenschmelzen von $FeCl_2$ mit Na_2WO_4 und Na_2CO_3 und Auslaugen, kaum der Fall gewesen sein kann. Von diesem Salze wurde eine gewogene Menge durch Schmelzen mit Soda zersetzt und ausgelaugt. Das zurückbleibende Fe_2O_3 wurde in HCl gelöst und nach der Reduktion gegen Permanganat titriert. Gegen diese Titration in salzsaurer Lösung sind natürlich die schwersten Bedenken zu erheben. Die vier Versuche Zettnows weichen daher auch bis zu 0,2 Proz. voneinander ab. In 14,8572 g $FeWO_4$ wurden so 3,99142 g FeO bestimmt, so daß 1 g $FeWO_4$ 0,236787 g Fe_2O_3 entspricht. Daraus ergibt sich mit Fe = 55,84 **W = 183,6.**

Bei seinem zweiten Verfahren ging Zettnow vom Silberwolframat aus, dessen Ag-Gehalt er titrimetrisch bestimmte. In zwei Versuchen wurde das Ag_2WO_4 in HNO_3 gelöst und gegen NaCl titriert, wobei K_2CrO_4 als Indikator diente. Es entsprachen:

1,053 g Ag_2WO_4	0,52664 g Ag_2O	$Ag_2O : Ag_2WO_4 = 0{,}50013$
2,856	1,428598	0,50021
		Mittel: 0,50017

Daraus ergibt sich mit Ag = 107,880 **W = 183,6.**

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde das Silberwolframat mit überschüssiger Kochsalzlösung behandelt und das entstandene AgCl gewogen. Es entsprachen:

2,300 g Ag_2WO_4	1,4225 g AgCl	$AgCl : Ag_2WO_4 = 0{,}61848$
2,965	1,8342	0,61862
3,123	1,9324	0,61876
		Mittel: 0,61862

Daraus folgt mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 **W = 183,6.**

Trotzdem die beiden letzten Ergebnisse identisch sind, können sie nicht hoch bewertet werden, da die Reinheit des Ausgangsmaterials, des Silber-

salzes, in keiner Weise gewährleistet ist. Die Verfahren Zettnows weisen bedenkliche methodische Fehler auf.

Übersicht.

Autor:	Jahr:	Verhältnis:	W =
Berzelius	1826	$WO_3 : W$	188
		$W : WO_3$	191
Schneider	1850	$WO_3 : W$	184,2
		$W : WO_3$	183,9
Marchand	1851	$WO_3 : W$	183,9
		$W : WO_3$	184,3
v. Borck	1851	$WO_3 : W$	183,7
		$W : WO_3$	184,4
Riche	1857	$WO_3 : W$	174
Dumas	1859	$WO_3 : W$	184,0
Bernoulli	1860	$WO_3 : W$	184
		$W : WO_3$	187
Scheibler	1861	$BaO \cdot 4WO_3 \cdot 9H_2O : 9H_2O$	184,0
Persoz	1864	$WO_3 : W$	184,0
Zettnow	1867	$FeWO_4 : FeO$	183,6
		$Ag_2WO_4 : Ag_2O$	183,6
		$Ag_2WO_4 : 2AgCl$	183,6
Roscoe	1872	$WO_3 : W$	183,5
		$W : WO_3$	183,5
		$WCl_6 : 6AgCl$	184,1
		$WCl_6 : W$	183,9
Waddell	1886	$WO_3 : W$	184,3
Smith und Desi	1894	$WO_3 : 3H_2O$	184,7
Pennington u. Smith	1895	$W : WO_3$	184,9
Shinn	1896	$W : WO_3$	184,9
Schneider	1896	$WO_3 : W$	184,0
		$W : WO_3$	184,0
Taylor	1901	$WO_3 : CO_2$	183,5
Smith u. Exner	1904	$W : WO_3$	184,07
		$WCl_6 : WO_3$	184,10
		$WO_3 : CO_2$	183,6

Zusammenfassung.

Wie aus der obigen Übersicht hervorgeht, ist das Atomgewicht des W noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit bestimmt; von den verschiedenen Forschern sind zum Teil recht unterschiedliche Werte gefunden worden. Das meiste Zutrauen verdienen wohl die Ergebnisse von Schneider, namentlich die zweite Arbeit aus dem Jahr 1896, dann die Untersuchung von Dumas und vor allem die Arbeiten von Smith und Exner. Aber schon die erste Dezimalstelle nach dem Komma enthält bereits eine kleine Unsicherheit, und zwar scheint der wahrscheinlichste Wert mehr nach 184,1 als nach 184,0 zu liegen. Wir setzen daher

$$\mathbf{W = 184{,}1 \pm 0{,}1.}$$

Die Atomgewichtstafel der Internationalen Atomgewichtskommission für 1919 enthält die Angabe W = 184,0.

Literatur.

1) Klaproth, Beiträge, 3. Teil, S. 47.
2) J. J. Berzelius, Gilberts Annalen **38**, 216 (1811).
3) J. J. Berzelius, Afh. i Fys., Kemi och Min. V. S. 484.
4) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 151 (1825); **8**, 73 (1826).
5) J. Malaguti, Ann. chim. phys. [2] **60**, 271 (1835); J. prakt. Chem. **8**, 182 (1836).
6) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. (Deutsche Ausgabe.) Bd. III, S. 1209 (1845).
7) R. Schneider, J. prakt. Chem. **50**, 152 (1850).
8) Marchand, Ann. Chem. **77**, 261 (1851).
9) J. B. v. Borck, J. prakt. Chem. **54**, 254 (1851); Oefv. Vetensk. Akad. Förh. 1851, Nr. 5, S. 147.
10) A. Riche, J. prakt. Chem. **69**, 10; Compt. rend. **42**, 203 (1856); Ann. chim. phys. [3] **50**, 10 (1857).
11) J. Dumas, Ann. chim. phys. [3] **55**, 143 (1859); Ann. Chem. **113**, 23 (1860).
12) F. A. Bernoulli, Pogg. Ann. **111**, 573 (1860).
13) Scheibler, J. prakt. Chem. **83**, 324 (1861).
13a) Braun, Z. analyt. Chem. **2**, 36 (1863).
14) J. Persoz, Ann. chim. phys. [4] **1**, 93 (1864); Bull. soc. chim. [2] **2**, 188 (1864); Z. analyt. Chem. **3**, 260 (1864).
15) Debray, Compt. rend. **40**, 1098 (1855); **60**, 820 (1865); Ann. Chem. **108**, 350 (1858).
16) Zettnow, Pogg. Ann. **130**, 30 (1867).
17) H. E. Roscoe, Ann. Chem. **162**, 349 (1872).
18) von der Pfordten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 731 (1884).
19) Waddell, Amer. Chem. Journ. **8**, 280 (1886).
20) C. Friedheim und R. Meyer, Z. anorg. Chem. **1**, 76 (1892).
21) Péchard, Compt. rend. **114**, 173 (1892); Z. anorg. Chem. **1**, 262 (1892).
22) E. Smith, Z. anorg. Chem. **1**, 360 (1892).
23) E. Smith und Oberholtzer, Journ. Amer. Chem. Soc. **15**, 18; Z. anorg. Chem. **4**, 236 (1893).
24) E. Smith und Maas, Journ. Amer. Chem. Soc. **15**, 297; Z. anorg. Chem. **5**, 280 (1893).
25) M. E. Pennington und E. Smith, Z. anorg. Chem. **8**, 198 (1895).
26) E. Smith und Desi, Proceed. Amer. Phil. Soc. **33**, 2. Novemb. 1894; Z. anorg. Chem. **8**, 205 (1895).
27) Grodspeed und Smith, Z. anorg. Chem. **8**, 207 (1895).
28) R. Schneider, J. prakt. Chem. [2] **53**, 288 (1896).
29) Shinn, Thesis Univ. Pennsylv. 1896.
30) Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 657 (1897).
31) Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 373, 1017 (1899).
32) R. Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3696 (1900).
33) D. Defacqz und M. Guichard, Ann. chim. phys. [7] **24**, 139 (1901).
34) Taylor, Thesis Univ. Pennsylv. 1901.
35) E. Smith und Exner, Proceed. Amer. Phil. Soc. **43**, 123 (1904); Chem. News **90**, 37, 49, 66 (1904).
36) O. Ruff und F. Eisner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 742 (1905).
37) Nordmeyer und Bernoulli, Ber. Dtsch. Physik. Ges. **5**, 175 (1907).
38) Le Blanc und Byers, Z. physik. Chem. **69**, 13 (1909).
39) Rosenheim und Dehn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 1167 (1915).
40) Gerber, Monit. scient. [5] **7**, II, 73, 121, 169, 219 (1917).
41) Barbe, Monit. scient. [5] **9**, I, 73 (1919).

Abgeschlossen im Dezember 1919.

Julius Meyer.

Wolfram.

Geschichtliches. Von englischen Hüttenarbeitern war bereits vor langer Zeit (etwa im 17. Jahrhundert) ein die Zinnerze begleitendes Mineral beobachtet worden, das nicht nur selbst unschmelzbar war und in die Schlacke ging, sondern auch die Schlackenbildung des zu gewinnenden Metalls förderte, das „Zinn fraß", weshalb sie es als Wolf, Wolfert oder Wolfart bezeichneten. Hieraus entwickelte sich der Name Wolfram für das Mineral, das wir jetzt Wolframit benennen. Aus dem „Wolfram" stellte 1770 Kaim ein „Halbmetall" her, über das aber keine bestimmten Angaben vorliegen.

Scheele[2]) isolierte 1781 aus dem 1758 von Cronstedt entdeckten Tungstein (Schwerstein, Scheelit) einen neuen Stoff*), die Tungsteinerde, die Bergmann[3]) als eine Metallsäure ansprach. Bergmanns Schüler, die Brüder Juan José und Fausto d'Elhuyar**) fanden 1783[4]) dieselbe Säure im Wolframit; sie zeigten, daß Scheeles weiße lösliche „Erde" noch Alkali enthalten hatte, bereiteten selbst die reine gelbe unlösliche Säure und stellten daraus das Metall durch Reduktion mit Kohle her, das sie Wolfram benannten. In Frankreich wird dies Element als tungstène, in England tungsten bezeichnet; auch ist der Name Scheel vorgeschlagen worden, aber nicht in Aufnahme gekommen.

Mit der Darstellung des Wolframmetalls und der Untersuchung seiner Verbindungen haben sich in der Folge zahlreiche Chemiker beschäftigt; insbesondere haben die eigenartigen Metawolframate die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt und ferner die zahlreichen kondensierten Säuren des Wolframs mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure usw.

Die Verwendung des Wolframs und seiner Verbindungen in der Technik war bis vor wenigen Jahren nur ganz unbedeutend; seit 1900 etwa wird es in der Stahlindustrie sehr geschätzt, und nur wenige Jahre später (1903) trat es in der Glühlampenindustrie seine herrschende Stellung an, womit natürlich auch der rein chemischen Forschung ein neuer Aufschwung gegeben wurde.

Vorkommen***). Dem Charakter des Elements entsprechend findet sich Wolfram in der Natur nie gediegen. Nur in ganz untergeordnetem Maße kommt es als Trioxyd und dessen Hydrat vor. Alle wichtigeren Wolframerze sind Wolframate von Eisen, Mangan, Calcium, Blei und Kupfer. Sehr häufig,

---

*) Nach Nicolardot (Industrie des métaux secondaires, Paris 1908) hat Woulfe[1]) bereits 1778 die charakteristischen Wolframsäurereaktionen an dem Cronstedtschen Mineral beobachtet.

**) Der Name wird auch d'Elhuyart und de Luyart geschrieben.

***) Sehr umfangreiche Angaben hierüber finden sich bei Mennicke, „Metallurgie des Wolframs", Berlin, M. Krayn, 1911.

aber nicht immer, finden sich die Wolframmineralien vergesellschaftet mit Zinnerzen, und auch die Lagerstätten beider weisen große Ähnlichkeit auf. Meist besteht das Muttergestein aus Granit, Gneis oder Quarz; sehr häufig sind aber auch Vorkommnisse auf sekundärer Lagerstätte (Seifen). Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigeren Wolframerze*):

Wolframerze.

Name	Formel	Gehalt an WO_3	Farbe	Kristallsystem	Dichte	Härte
Wolframit	(Fe, Mn) WO_4	74—77 Proz.	bräunlichschwarz, fett-metallglänzend	monoklin	7,14—7,54	5—5,5
Hübnerit (Megabasit)	$MnWO_4$	76,6 Proz.	bräunlichschwarz bis blaßgelb	monoklin	7,177	—
Scheelit (Schwerstein, Tungstein)	$CaWO_4$	bis 80,6 Proz.	farblos, grau, gelb, braun, rot, grün, fettglänzend	tetragonal, pyramidalhemiedr.	5,9—6,1	4,5—5
Cuproscheelit	(Cu, Ca) WO_4	76—80 Proz.	—	—	—	—
Cuprotungstit	$CuWO_4$	74 Proz.	—	—	—	—
Stolzit (Wolframbleierz, Scheelbleierz)	$PbWO_4$**)	51 Proz.	grau, braun, grün, rot, fettglänzend	tetragonal, pyr.-hemiedrisch	7,9—8,1	3
Ferberit	$2FeWO_4 \cdot FeO$	69,5 Proz.	schwarz	(körnig)	—	—
Reinit	$FeWO_4$	75,5 Proz.	schwarzbraun	tetragonal	6,64	—

Wolframit, Hübnerit und Scheelit sind die bei weitem wichtigsten dieser Erze. Wolframit ist ein isomorphes Gemisch von Ferrowolframat und Manganwolframat, deren Mengen in sehr weiten Grenzen wechseln können***); beide Komponenten kommen auch rein als Mineralien vor, die eine — Hübnerit — ist mit dem Wolframit isomorph; die andere — Reinit — ist tetragonal, nicht mit Wolframit isomorph und kristallographisch auch nicht dem tetragonalen Scheelit verwandt. Die übrigen oben aufgeführten Minerale, zu denen noch einige molybdänhaltige kommen, spielen für die Gewinnung von Wolframverbindungen keine Rolle.

Wolframerze galten früher als ziemlich selten†). Seitdem aber ihre zu-

*) Eine Zusammenstellung von Analysen der Wolframmineralien siehe bei Nicolardot (S. 716, Anm. *)) S. 32.

**) Monoklines $PbWO_4$ ist das Mineral Raspit.

***) Der elektrische Widerstand von Wolframit ist nach Doelter[216]) bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich groß, während in der Hitze metallische Leitfähigkeit auftritt; eine Probe zeigte:

bei	50°	300°	500°	700°	900°	1100°
den Widerstand	11050	110	20,7	6,8	2,4	0,83 Ohm.

†) Für die folgenden Angaben sind benutzt Leiser, Das Wolfram, Halle, W. Knapp, 1910 und Nicolardot (s. S. 716, Anm. *)).

nehmende technische Verwendung sie aus dem Kreise der reinen Wissenschaft herausgehoben und zu einer Handelsware gemacht hat, setzte ein Suchen nach neuen ergiebigen Fundorten ein, das reichen Erfolg hatte. Im letzten Jahrzehnt kamen die größten Mengen Wolframerz aus den Vereinigten Staaten (Colorado, Californien), Australien (Queensland, New South Wales) und Birma. Auch Argentinien, Chile, Bolivien, Süd-Brasilien, Britisch Indien, Japan, Siam haben Wolframerzlager, die bereits ausgebeutet werden oder doch wenigstens abbauwürdig sind. In Europa haben Spanien, Portugal und Großbritannien bedeutende Lager von Wolframerzen, die auf dem Weltmarkt eine erhebliche Rolle spielen. Verhältnismäßig gering sind die Mengen Wolframerze, die in Deutschland und Böhmen (Erzgebirge: Sadisdorf, Schlaggenwald) gefördert werden.

Die Mengen der in den letzten Jahren auf den Weltmarkt gebrachten Wolframmineralien sind in einwandfreier Weise nicht festzustellen, weil einerseits keine ausreichenden statistischen Angaben vorhanden sind, andererseits die Produktion, sich der Nachfrage und den Preisen anpassend, von Jahr zu Jahr starken Änderungen unterliegt.

Nach Leiser (S. 717, Anm. †)) betrug die Produktion an Hübnerit, Scheelit und Wolframit in Tonnen:

	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905	1906	1907
Australien	535	280	85	65	250	1645	1790	1245	950
Verein. Staaten	201	264	215	184/265	292	375	750	—	—
Deutschland	50	43	43	31	35	34	34	—	—
Weltproduktion	1388	2987	643	671	1281	4378	5778	—	—

Für die späteren Jahre liegt eine Statistik von Fink*) vor.

Produktion an Wolframerzen in Tonnen (60 Proz. WO_3-Gehalt):

	1910	1911	1912	1913	1914
Verein. Staaten	1655	1035	1210	1397	1000
Argentinien	751	621	638	539	?
Bolivia	210	336	497	564	832
Peru	14	52	214	300	130
England	278	264	193	182	?
Frankreich	30	171	230	245**)	?
Deutschland-Österreich	144	126	167	150**)	220**)
Portugal	1030	980	1330	1380	?
Spanien	153	96	169	150	84
Birma	370	1020	1905	1732	1064
Siam	—	182	108	281	?
Japan	250	261	205	297	?
Queensland	1040	682	860	543	435
New South Wales	374	465	271	209	?
Weltproduktion	6923	6999	8780	9775	7000**)

In Deutschland wurden jährlich ungefähr 2500 t Wolframerz eingeführt und 700 t Metall ausgeführt.

Die Verarbeitung der Wolframerze. Die aus den Gruben geförderten rohen Wolframerze mit 2 bis 12 Proz. W müssen zunächst von dem

*) Einem Sonderabzug ohne Ursprungsangabe entnommen.
**) Geschätzt.

noch anhaftenden Ganggestein und den fremden Begleitern befreit, sie müssen „aufbereitet" und konzentriert werden. Zu diesem Zwecke zerkleinert man sie in geeigneter Weise und bewirkt die Scheidung dann mechanisch durch Siebe oder Schüttelvorrichtungen, durch Schlämmen oder durch elektrische oder magnetische Separatoren. Wichtig ist hierbei vielfach die Entfernung aller sulfidischen und phosphidischen Beimengungen (z. B. durch Rösten). Das Produkt dieser Trennung sind handelsübliche „Konzentrate" von etwa 60 Proz. WO_3.

Die Verarbeitung der Erze erfolgt entweder 1. auf Wolframate und Wolframtrioxyd oder 2. unmittelbar auf Ferro-Wolfram und ähnliche Legierungen.

1. Für die Gewinnung von Wolframaten und Wolframtrioxyd aus Erzen ist das wichtigste und verbreitetste Verfahren das oxydierende Rösten mit Alkalicarbonat (unter Zusatz von Calciumcarbonat) in Flammöfen, wobei sich Alkaliwolframat bildet, während Eisen, Mangan, Kalk in unlösliche Oxyde oder Carbonate übergehen, die durch Auslaugen der Schmelze isoliert werden, worauf man aus der Lauge entweder Alkaliwolframat kristallisieren läßt oder durch Säuren Wolframtrioxyd ausfällt. Der Aufschluß der Erze soll nach anderen Vorschlägen durch Bisulfat oder Säuren erfolgen. Das Nähere über diese Verfahren findet sich im Abschnitt „Abscheidung von Wolframsäure aus den Wolframmineralien" S. 783.

2. Um Wolframerze unmittelbar in die wertvollen Eisenlegierungen (Ferro-Wolfram, Ferro-Mangan-Wolfram) überzuführen, kann man sie

a) im Hochofen den Eisenerzen zusetzen,

b) in Tiegeln mit Kohle reduzieren, und zwar entweder in Öfen mit Regenerativheizung oder in elektrisch geheizten Öfen,

c) nach Goldschmidts Verfahren mit Aluminium in Reaktion bringen.

Das Nähere über diese Verfahren findet sich in dem folgenden Abschnitt.

Wolframmetall.

Die Bereitung von metallischem Wolfram durch die gewöhnlichen chemischen Reduktionsmittel bietet keinerlei erhebliche Schwierigkeiten; doch erhält man auf diesem Wege — wegen des sehr hohen Schmelzpunktes dieses Elements — immer nur pulveriges, höchstens kristallinisches Metall, und die Herstellung eines reinen geschmolzenen Wolframs erfordert ungewöhnliche Hilfsmittel und große Sorgfalt.

Darstellung von nichtgeschmolzenem Wolfram.

I. Rein chemische Reduktion.

a) Erhitzen dissoziierbarer Wolframverbindungen. Rein theoretisch müßte es möglich sein, Oxyde, Sulfide, Nitride, Chloride usw. des Wolframs durch genügende Erhitzung in Metall überzuführen; doch sind die erforderlichen Temperaturen wohl außerordentlich hoch. Es liegen aber Andeutungen dafür vor [Weiß[203], S. 327)], daß beim Schmelzpunkt des Wolframs nur niedere Oxyde gebildet werden. Das Wolframnitridamid ($W_3N_6H_4$) konnte Wöhler[17]) durch Erhitzen auf 900° bis 1000° völlig von N und H befreien und in Metall verwandeln; das Sulfid WS_2 verliert bei langem Erhitzen im elektrischen Ofen den Schwefel fast vollständig (Defacqz[142])).

b) Reduktion mit Kohle. Wolframtrioxyd wird mit (etwa 10 bis 15 Proz.) Kohle in verschlossenem Tiegel heftig geglüht, auch unter Zusatz von Harzpulver (2 bis 3 Proz.), um Entmischung zu verhindern. Das Produkt ist ein technisches Wolfram mit 96 bis 98 Proz. Metall; es enthält natürlich gebundene Kohle. Das Verfahren wird in großem Maßstabe technisch ausgeführt zur Erzeugung von Wolfram für metallurgische Zwecke*). (d'Elhuyar[4]), Zettnow[30]), Filsinger[58])).

Ammoniumwolframat gibt beim Glühen im Kohletiegel Metall (Bucholz[5]), Bernoulli[31])), das Kohle und auch Stickstoff enthält.

Erdalkaliwolframate und Alkaliwolframate werden nach Sternberg und Deutsch[88]) durch Kohle bei 1000° bis 1400° unter Abspaltung des basischen Oxydes zu Metall reduziert.

Wolframhexachlorid als Dampf wird nach Pring und Fielding[198]) an einem glühenden Kohlestab bei 1000° bis 1500° zu Metall reduziert; bei höherer Temperatur entsteht Carbid.

c) Reduktion mit Wasserstoff. Wolframtrioxyd wird bei hoher Temperatur durch H_2 zu Metall reduziert (Berzelius[6]), Marchand[20]), Schneider[18]), Wöhler[19]), v. Borck[21]), Riche[28]), Roscoe[52]), Warren[103])). Die älteren Angaben der erforderlichen Temperatur sind wenig bestimmt. Nach Leiser (Wolfram**), S. 32) reduziert man zweckmäßig zuerst bei niederer Temperatur (Verbrennungsofen) bis zum blauen Oxyd, dann bei etwa 1000° zum braunen Oxyd und schließlich bei 1100° zu Metall. Öfteres Umschütteln beschleunigt die Reaktion. Eine vollständige Reduktion ist aber auch schon wesentlich unter 1000° durchführbar; je tiefer die Temperatur gewählt wird, um so feinkörniger wird das Metall; auch große Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes begünstigt feine Körnung (Schwarzkopf[281])). Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[261]) soll es für manche Zwecke nützlich sein, zur Reduktion Wasserstoff unter hohem Druck zu verwenden (vgl. die Angaben über das Gleichgewicht $W + 2H_2O \rightleftarrows WO_2 + 2H_2$; S. 743). Bei entsprechend reinem Ausgangsmaterial und reinem, trockenem Wasserstoff erhält man ein sehr reines Metall, das auch den Ansprüchen der Glühlampentechnik genügt, wo man es auch meist in dieser Weise bereitet. — Gelegentlich ist auch NH_3 zur Reduktion verwendet worden.

Saures Kaliumwolframat reduziert sich nach Wöhler[19]) leichter als WO_3; das neben Metall entstehende normale Wolframat wird mit Alkalilauge entfernt.

Wolframdisulfid wird zwischen 800° und 900° von reinem, trockenem Wasserstoff glatt reduziert; das Metall ist kristallin (Pseudomorphosen nach dem Sulfid) und sehr rein (Defacqz[142])).

Wolframnitridamid (siehe oben Ia) wird durch Wasserstoff und Ammoniak zu Metall reduziert (Wöhler[19])).

Wolframchloride (WCl_4, WCl_5) und Wolframoxychloride ($WOCl_2$, WO_2Cl_2) liefern beim Leiten im Gemisch mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr Metall, das zum Teil fein verteilt und pyrophorisch ist (v. Uslar[26]), Roscoe[52])).

d) Reduktion mit Natrium. Wolframtrioxyd wird mit Natrium gemischt erst bis zur Reaktion, dann stärker erhitzt. Dem Reduktionsprodukt

---

*) Ausführliche Schilderung des Verfahrens bei Mennicke (S. 716, Anm. ***)) S. 218.
**) Vgl. S. 717, Anm. †).

werden Beimengungen durch HCl und Na_2CO_3 entzogen. Das so gewonnene Metall oxydiert sich leicht (Zettnow[30]).

Wolframhexachlorid liefert als Dampf mit Natrium in der Wärme Metall, das durch Waschen gereinigt wird (Riche[28]).

e) Reduktion mit Zink. Wolframtrioxyd (scharf getrocknet und fein) wird mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge trockenem feinen Zinkstaub (unter einer Schicht davon) auf Rotglut erhitzt, bis kein Zink mehr destilliert; aus dem — unter Luftabschluß — erkalteten Produkt zieht man ZnO mit HCl, WO_3 mit NaOH aus. Beim Auswaschen muß das Metallpulver immer feucht bleiben. Nach Delépine[136]), dem Erfinder dieses Verfahrens, und Weiß[203a]) erhält man stets ein Metall von 99,5 bis 100 Proz., meist von 99,8 Proz. W. Demnach ist dies Präparat wohl für manche Zwecke der Glühlampentechnik brauchbar.

II. Chemische Reduktion mit elektrischer Erhitzung.

Nach Gin (angeführt bei Mennicke [S. 716, Anm. ***)], S. 196) kann reines pulverförmiges Wolfram erhalten werden, wenn man in geschmolzenes Wolframsilicid (W_2Si_3) WO_3 und CaO oder Calciumwolframat oder Natriumwolframat einträgt, wobei als Schlacke Silicate entstehen. Das Schmelzen des Silicides erfolgt in einem Induktionsofen mit basischem Futter.

III. Reduktion durch Elektrolyse.

a) Elektrolyse von Salzschmelzen. Geschmolzenes Natriumwolframat gibt nach Zettnow[49]) bei Elektrolyse mit Eisenkathode unreines Wolfram, das vielleicht sekundär durch Natriummetall abgeschieden wird.

Lithiumparawolframat — nicht das Kalium- oder Natriumsalz! — gibt nach Hallopeau[122a, b]) bei vierstündiger Elektrolyse bis zum vollständigen Festwerden (1150°, etwa 3 Amp., 15 V., Platinelektroden) Wolfram in Kristallen mit 6 Proz. Pt. Bei wenig veränderten Versuchsbedingungen und bei zu früher Stromunterbrechung entsteht kein Metall, sondern Wolframbronzen (Stavenhagen[129]), Hallopeau[122b])).

Nach Mennicke [S. 716, Anm. ***)] (S. 198) kann man Wolframpulver auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Wolfram-Alkalichlorid erhalten.

b) Elektrolyse von Lösungen. Wolframchlorür in saurer Lösung gibt nach Férée[123]) bei Elektrolyse mit Quecksilberkathode ein Amalgam, bei dessen Destillation pyrophorisches Wolfram zurückbleibt.

Bei der Elektrolyse von Lösungen des WCl_6 in organischen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol, Aceton oder Glycerin) sollen sich kleine Mengen von metallischem Wolfram bilden (Wolfram-Lampen-A.-G.[210b]), Fischer[248])).

Darstellung von geschmolzenem Wolfram.

I. Rein chemische Reduktion.

a) Reduktion mit Aluminium. Wolframtrioxyd läßt sich nach dem gewöhnlichen aluminothermischen Verfahren ($WO_3 + 2Al \rightarrow W + Al_2O_3$) reduzieren; doch enthält das nach Stavenhagen[130]) gesinterte, nach Weiß[203, S. 307]) geschmolzene Metall Aluminium (etwa 2,5 Proz.), und die Ausbeuten sind gering (Metzger[213a]). Dagegen erhielt Stavenhagen[129]) ein fast aluminiumfreies Wolfram als gut geschmolzenen Regulus, als er das übliche Gemisch von WO_3 und Al mit $\frac{1}{3}$ Volumen flüssiger Luft mischte und dann

zur Entzündung brachte. Die vorhandenen Angaben reichen nicht aus, um zu erkennen, ob auf diesem Wege wirklich regelmäßig ein einigermaßen reines Metall zu erhalten ist*).

Calciumwolframat gab nach Weiß[203, S. 314]) bei aluminothermischer Reduktion ($CaWO_4 + 2Al \rightarrow W + CaO \cdot Al_2O_3$) geschmolzene Metallstücke mit 93 Proz. W neben 1,7 Proz. Si, 3,7 Proz. Al, 2,2 Proz. Ca.

b) Reduktion mit Silicium. In ein elektrisch (im Héroultofen) geschmolzenes Bad von Kalk und Tonerde trug Neumann[187]) ein Gemisch von $2WO_3 + 3Si$ ein, wobei geschmolzenes, sprödes Wolfram mit 5 Proz. Fe, 1 Proz. C, 2,3 Proz. Si entstand; bei Anwendung von Wolframit statt WO_3 enthielt das Produkt merkwürdigerweise 0,8 Proz. Fe, 0,6 Proz. C und 1 Proz. Si. Ein ähnliches Verfahren beschrieb Becket[186b]).

c) Reduktion mit Calcium und Cer-Yttermetallen hatten nach Weiß[203]) keinerlei brauchbares Ergebnis; Burger[186a]) konnte WO_3 durch Calciumdampf im luftleeren Raum reduzieren.

II. Chemische Reduktion mit elektrischer Erhitzung.

a) Reduktion mit Kohle. Geschmolzenes Wolfram in reinem (kohlefreien) Zustande hat zuerst Moissan[115]) dargestellt, indem er 800 g reines Wolframtrioxyd mit 80 g Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit 900 Amp. bei 50 Volt 10 Minuten erhitzte; eine Vergrößerung der Kohlemenge sowie vollständige Schmelzung des Metalls ist zu vermeiden, weil sonst carbidhaltiges Metall entsteht**). Unter den angegebenen Bedingungen wird das gemäß der Gleichung $WO_3 + 3C \rightarrow W + 3CO$ überschüssige Trioxyd verflüchtigt, und das Material des Kohletiegels tritt nicht in Reaktion. Bei anderen Bedingungen (Kohleüberschuß) hatte Moissan[100]) kohlehaltige Produkte erhalten, die durch nochmaliges Schmelzen mit WO_3 gereinigt werden konnten.

b) Entschwefelung mit Calciumoxyd. Beim Einschmelzen von Wolframtrisulfid mit Kalk: $WS_3 + 2CaO \rightarrow W + 2CaS + SO_2$, im Graphittiegel mit dem Lichtbogen erhielt Weiß[203]) bei 40 V. und 300 bis 600 Amp. einen kristallinischen Regulus auf dem Tiegelboden, der 99 Proz. W, 0,35 Proz. Si, 0,86 Proz. C enthielt. Andere ähnliche Versuche gaben jedoch weniger günstige Resultate; Erhitzen im Windofen hatte gar keinen Erfolg.

III. Elektrolytische Reduktion.

Wolframtrioxyd — durch Lichtbogen im Graphittiegel eingeschmolzen — gab bei Elektrolyse mit 30 bis 60 V. und 300 bis 350 Amp. Metalltropfen mit 90,5 Proz. W. Aus einer Lösung von Wolframtrioxyd in Kryolith konnten durch Elektrolyse gleichfalls Metallkügelchen mit 96,3 Proz. W erhalten werden, doch sind die Ergebnisse wechselnd (Weiß[203, S. 309])). Es handelt sich nicht um eine durch Kohle bewirkte Reduktion, sondern um rein elektrolytische Wirkung.

Bariumwolframat gab bei Elektrolyse im Graphittiegel je nach Versuchsbedingungen Kristallpulver oder gut geschmolzenes Metall von 89 bis 94,5 Proz. W, das daneben noch C, Ba, Si enthielt. Die Temperatur bei der Elektrolyse stieg bis 2000°. Weiß[203]), der diese Versuche durchführte, hält

*) Eine Probe hatte die Dichte 16,6!

**) Demnach bleibt es noch zweifelhaft, ob so wirklich ein völlig geschmolzenes kohlefreies Metall zu erhalten ist.

die Elektrolyse von Wolframaten für ein aussichtsreiches Verfahren zur Gewinnung des geschmolzenen Metalls.

Über die Versuche zur Darstellung von Wolfram durch Elektrolyse von Lösungen des Wolframhexachlorids in organischen Lösungsmitteln siehe S. 778.

Reinigung und Schmelzen von Rohwolfram.

Während es nach einigen der angeführten Verfahren nicht schwierig ist, ein reines ungeschmolzenes Wolframmetall zu erhalten, bietet die Darstellung eines reinen geschmolzenen Metalls noch erhebliche Schwierigkeiten, die hauptsächlich dadurch bedingt sind, daß bei der erforderlichen sehr hohen Temperatur alle Gefäßmaterialien stark angegriffen werden und starke Neigung zur Aufnahme von C, Si, Al usw. besteht. In der Tat liefern fast alle zur Gewinnung von geschmolzenem Wolfram vorgeschlagenen Verfahren — die von Stavenhagen und von Moissan vielleicht ausgenommen — ein mehr oder weniger stark verunreinigtes Metall. Die Herstellung eines reinen geschmolzenen Metalls ist nun aber wissenschaftlich und technisch von Wert. Für die Erforschung der Eigenschaften von reinem geschmolzenem Wolfram war es ausreichend, das reine pulverförmige Metall zu schmelzen; dies ist v. Wartenberg zuerst gelungen. Für technische Zwecke aber war die Frage wichtig, ob es möglich sei, das nach den angegebenen Verfahren gewonnene unreine Wolfram durch einen Schmelzvorgang zu reinigen; mit diesem Problem hat sich Weiß beschäftigt.

Das Schmelzen von pulverförmigem Wolfram gelingt nach v. Wartenberg[179]) im Geißlerschen Rohr mit Wehneltscher Kathode in folgender Weise: Auf die Eisenanode eines evakuierbaren Glasrohres wird mittels Magnesiaröhrchen ein Wolframstäbchen aufgesetzt, das aus Wolframpulver, Wolframtrioxyd und Wasser gepreßt und dann im Wasserstoffstrom reduziert ist. Kathode ist ein dünnes mit Calciumoxyd überzogenes Platinblech, durch das im hohen Vakuum der Kathodenfall stark erniedrigt wird. Zum Schmelzen des Metalls wird nun die zweipolige Kathode durch einen Wechselstrom auf 1300° erhitzt und ein Gleichstrom zwischen Anode und Kathode eingeschaltet, der im gegebenen Fall etwa 20 Amp. betragen mußte, um das Metall zum Schmelzen zu bringen.

Die Reinigung von Rohwolfram durch Schmelzen hat Weiß[203]) auf verschiedenen Wegen durchzuführen versucht. Erhitzen von Rohwolframpulver im Lichtbogen zwischen Graphitelektroden gab in Luft oder Stickstoff nur mangelhaft geschmolzenes, kohlehaltiges Metall. Mit dem magnetischen Gebläse — einem durch Magnete gebläseartig gerichteten Lichtbogen — konnte Wolfram in Luft geschmolzen werden, enthielt dann aber viel Oxyde, während in Wasserstoff, wegen dessen guter Leitfähigkeit, keine Schmelzung zustande kam. Die Herstellung von reinem geschmolzenen Wolfram aus Rohmetall gelang schließlich in folgender Weise: Rohwolframpulver wurde unter 50 t Druck zu Stiften gepreßt und diese zuerst bei heller Rotglut in Wasserstoff, sodann im Vakuum durch Widerstandserhitzung „gehärtet" und leitend gemacht. Diese Stifte wurden horizontal in einen Vakuumofen (mit Wasserstofffüllung) eingesetzt und nach starkem Auspumpen zwischen ihnen durch Berühren und Auseinanderziehen ein Lichtbogen erzeugt, wobei schließlich 120 Amp. hindurchgingen und das Metall schmolz. Das gewonnene Produkt war fast rein (99,87 Proz. W); die Verunreinigungen sind offenbar ver-

flüchtigt. Versuche in Stickstoff und Ammoniak hatten weniger günstige Ergebnisse.

Einen dem Weißschen grundsätzlich ähnlichen Apparat, bei dem die Herstellung eines Lichtbogens zwischen feststehenden Wolframelektroden durch eine Hilfselektrode (mit Wechselstrom) erfolgt, haben Fischer und Roderburg[248]) beschrieben. Nach einem Patent von Siemens und Halske[282]) kann die Einschmelzung von reinem Metall auch in einem mit Wolfram ausgekleideten Tiegel erfolgen, wenn zwischen Tiegelinhalt und einer Wolframelektrode in einem indifferenten Gas ein Lichtbogen erzeugt wird.

Zur Reinigung oxydhaltigen Wolframs soll diesem nach einem Patent von Siemens und Halske[171]) Tantal oder ein anderes Metall der Vanadiumgruppe zugesetzt werden, das flüchtige Oxyde bildet, die durch Erhitzen entfernt werden können.

Dehnbares (schmiedbares) Wolfram.

Die bei der Verarbeitung der Erze oder sonstigen Verbindungen unmittelbar gewonnenen Metalle bedürfen im allgemeinen einer besonderen chemischen oder mechanischen Vorbehandlung, damit sie in einen Zustand übergehen, der die Verarbeitung zu dem gewünschten Endprodukt erlaubt. Es sei z. B. an das Eisen erinnert, das nach seiner Erzeugung im Hochofen sehr verschiedener Behandlung unterworfen werden muß, je nachdem es als Guß, als Stahl oder als Schmiedeeisen Verwendung finden soll. Auch beim Wolfram ist der Verwendungszweck maßgebend für die weitere Verarbeitung des Rohmetalls.

Bei den oben beschriebenen Darstellungsverfahren erhält man das Wolfram entweder in Form eines mehr oder weniger feinen Pulvers oder in geschmolzenen Klumpen, die aber in ganz reinem Zustand bisher nur in sehr kleinen Abmessungen herzustellen waren. Diese Formen sind zur Verarbeitung auf Legierungen, für welche bisher noch die bei weitem größte Menge des Wolframs Verwendung findet, recht geeignet; für die Herstellung von Leuchtfäden elektrischer Glühlampen aber bieten sie keineswegs ein ideales Material. Man hat zwar längere Zeit die Leuchtfäden unmittelbar aus pulverförmigem Wolfram unter Zusatz eines Bindemittels „gespritzt", aber mangelhafte mechanische Festigkeit, Ungleichmäßigkeit und hoher Preis dieses Produktes neben anderen unerfreulichen Eigenschaften ließen es alsbald erwünscht erscheinen, das Wolfram ebenso wie andere Metalle nach dem Ziehverfahren in Draht zu verwandeln.

In der Tat ist es durch die Arbeiten in den Laboratorien der General Electric Company, über die zuerst Coolidge[212]) und Fink[210a]) berichtet haben, gelungen, das pulverförmige Wolfram ohne Bindemittel in eine Form zu bringen, die die Anwendung des Ziehverfahrens gestattet. Ob eine ähnliche Bearbeitung auch mit geschmolzenem Wolfram möglich ist, wenn es gelingen sollte, dies Metall durch Gießen in Stücken von geeigneter Form zu erhalten, ist zurzeit noch nicht festgestellt.

Die Arbeitsweise*) ist folgende: Pulverförmiges Wolfram, wie man es

*) Bei Ruff, Ztschr. f. angew. Chem. **25**, 1889 (1912) und N. L. Müller, Fabrikation und Eigenschaften der Metalldrahtlampen (W. Knapp, Halle a. S. 1914), findet man die sehr umfangreiche Patentliteratur über diesen Gegenstand erwähnt. Hier können nur die Grundzüge mitgeteilt werden.

durch Reduktion mit Wasserstoff erhält, wird in einer sehr stark gebauten Stahlform ohne weiteren Zusatz unter sehr hohem Druck (bis 5000 kg/qcm) zu einem vierkantigen oder etwas abgerundeten Stab (von etwa $8 \times 8 \times 200$ mm) gepreßt. Hierbei tritt eine Vereinigung der einzelnen Körner ein, so daß der Preßling einigen Zusammenhalt bekommt und mit Vorsicht gehandhabt werden kann. Man bringt ihn auf einer ebenen Unterlage in einen von Wasserstoff durchströmten Ofen und erhitzt ihn recht hoch, zweckmäßig höher als die ursprüngliche Reduktionstemperatur des Metalls lag. Hierbei tritt eine „Härtung", eine erhebliche Zunahme der Festigkeit ein, so daß der erkaltete Stab etwa die mechanischen Eigenschaften eines Stückes Schreibkreide besitzt. Zusammenhalt und Härte des gepreßten und gehärteten Stabes hängen in hohem Maße von der Korngröße des benutzten Metalls ab, und zwar so, daß bei grobem Korn beide Eigenschaften vermindert erscheinen.

Der gehärtete Stab wird nunmehr durch einen hindurchgeleiteten elektrischen Strom beinahe bis zum Schmelzen erhitzt. Zu diesem Zwecke benutzt man einen „Formierapparat", der in der Hauptsache aus zwei voneinander isolierten starken, wassergekühlten Kupferelektroden besteht, die mit geeigneten Klemmen zum Festhalten des Stabes versehen und mit den Polen eines Transformators geringer Spannung und großer Stromstärke verbunden sind. Die Elektrodenklemmen müssen so angeordnet sein, daß die bei der hohen Temperatur infolge Sinterung eintretende starke Verkürzung des Stabes erfolgen kann, ohne daß der Stab selbst zerreißt oder sich aus der Klammer löst; man läßt deswegen entweder die eine Elektrode in Quecksilber schwimmen oder macht sie in anderer Weise beweglich. Die Elektroden befinden sich in einem von Wasserstoff durchströmten gekühlten Gefäß oder unter einer Haube. (Die Erhitzung könnte natürlich auch im luftleeren Raum stattfinden, doch würde dies ziemliche apparative Schwierigkeiten bedingen.) In diesen Apparat wird dann der gehärtete Stab eingesetzt und durch allmähliche Steigerung der angelegten Spannung immer weiter erhitzt. Da einerseits die Erhitzung möglichst dicht an den Schmelzpunkt herankommen soll, andererseits aber auch der Stab im Inneren, wo die Temperatur gegen die ausstrahlende Oberfläche höher ist, nicht schmelzen darf, so erfordert diese Arbeit einige Vorsicht; sie soll nach Ruff dadurch erleichtert werden, daß man dem Wolfram ganz geringe Mengen von Kohlenstoff (0,05 Proz.) als Ruß zusetzt, wodurch sich eine kleine Menge von leichter schmelzbarem Carbid bildet, das eine Verkittung der einzelnen Wolframteilchen verursacht, schon bevor man sich dem Schmelzpunkt zu sehr nähert.

Nach dieser Erhitzung sind die Stäbe matt glänzend, ziemlich grob kristallin, hart, kaum porös, aber so brüchig, daß sie durch einen Hammerschlag oder beim Fall zerbrechen. Die für die Verarbeitung der gewöhnlichen Metalle eigentümlichen wertvollen Eigenschaften fehlen noch; sie werden erst durch die jetzt folgende Arbeit des Hämmerns (Schmiedens) oder Walzens in der Hitze erzeugt.

Eine für das Hämmern vielbenutzte Maschine ist in der Fig. 33 im Längs- und Querschnitt dargestellt. In dem sehr festen und langen Lagergehäuse k läuft — durch die Riemenscheibe j antreibbar — eine zentral durchbohrte Achse A, die vorn zu einem zylindrischen Kopf B erweitert ist. Um diesen Kopf liegt ein freibeweglicher Rollenkranz i mit den paarig angeordneten Rollen r, die aus den Flächen des Kranzes etwas hervorragen. Im Achsenkopf B ist eine rechteckige Aussparung, die ausgefüllt wird von zwei außen abgerundeten

Hämmern d und den eigentlichen Hämmerbacken e aus gutem Stahl. Diese lassen, aufeinandergelegt, einen angenähert kreisförmigen Raum h — das zu erzeugende Profil des Stabes — frei; im Längsschnitt haben sie ungefähr die in der Figur angegebene Gestalt, die mannigfaltigen Änderungen unterliegen kann, doch stets so beschaffen ist, daß die mit dem Wolfram unmittelbar in Berührung tretende Fläche nur kurz ist. Die Backen, deren Bohrung natürlich der Dicke des zu zu bearbeitenden Stabes angepaßt sein muß, sind leicht auswechselbar. Wird nun die Riemenscheibe schnell angetrieben, so fahren Backen e und Hämmer d durch Zentrifugalkraft auseinander, und in dem Augenblick, wo sie an den Rollen vorbeigleiten, erhalten sie demnach einen kräftigen Schlag, der auf das in h eingeführte Werkstück zur Wirkung kommt. Da 10 Rollen vorhanden sind, so wird bei 500 Umdrehungen in der Minute das Werkstück 5000 Hammerschläge erhalten, und zwar ganz gleichmäßig auf dem ganzen Umfang.

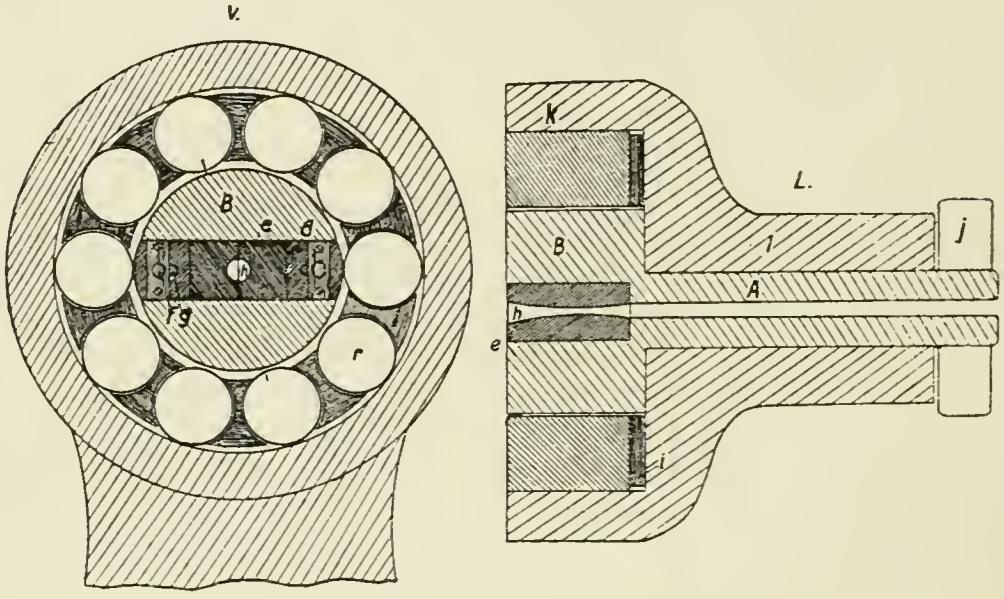


Fig. 33. Hämmermaschine.

In diese oder eine ähnliche Maschine wird nun der zu hämmernde Wolframstab gleichmäßig eingeführt, nachdem er im Wasserstoffstrom auf etwa 1300° erhitzt ist. Sofort nach dem Durchgang durch das erste Backenpaar kommt er wieder in den Ofen und wird dann mit dem nächst engeren Backenpaar bearbeitet; dies abwechselnde Hämmern und Erhitzen wird fortgesetzt, bis der Stab eine zum Ziehen geeignete Struktur und Dicke (etwa 1 mm) erreicht hat. Die Bearbeitungstemperatur wird dabei allmählich erniedrigt. Die Abstufung der aufeinanderfolgenden Hämmerbacken ist für das Gelingen der Arbeit von großer Wichtigkeit; sie muß durch Erfahrung im Einzelfall den übrigen Verhältnissen angepaßt sein.

Bei diesem Hämmern, das übrigens auch durch ein Walzverfahren ersetzt werden kann, tritt nun eine tiefgehende Strukturänderung ein; das grobe Kristallgefüge wird feinkörniger und schließlich so fein, daß der Bruch muschelig oder glasig erscheint; dann beginnt allmählich eine sehnige Struktur sich zu zeigen, das Metall ist dann bereits in der Kälte etwas biegsam, und mit Zunahme des sehnigen Gefüges steigert sich die Biegsamkeit, die allerdings noch nicht sehr vollkommen ist. Ausführliche Angaben über die

Strukturänderungen des Wolframs bei der Bearbeitung finden sich bei Jeffries[336a]).

Wenn das Wolfram durch Hämmern oder Walzen auf einen Durchmesser von etwa $1^1/_2$ bis 1 mm gekommen ist, kann es nunmehr dem gewöhnlichen Ziehvorgang unterworfen werden, der hauptsächlich durch Diamanten stattfindet. Die Temperatur des Drahtes wird dabei anfänglich noch immer ziemlich hoch gehalten (Rotglut) und erst im Laufe des Verfahrens setzt man sie herab, je mehr die Duktilität zunimmt. Man kann auf diese Weise Wolframdrähte bis etwa 0,01 mm Durchmesser erzielen, wobei die sehnige Struktur und Biegsamkeit dauernd zunehmen, so daß die dünnen Drähte von etwa 0,3 mm an auch bei Zimmertemperatur den gewöhnlichen Metalldrähten in vielen Beziehungen völlig gleichen. Die Eigenschaften des gezogenen Wolframdrahtes unterscheiden sich in mancher Hinsicht von denen des gewöhnlichen Metalls nicht unerheblich, wie die später angeführten Zahlen verdeutlichen.

Durch längeres Erhitzen auf hohe Temperatur wird der gezogene Wolframdraht wieder in seinen ursprünglichen spröden Zustand zurückverwandelt; das sehnige Gefüge verschwindet dabei und wird durch ein kleinkristallines ersetzt (Einformung, Rekristallisation); Dichte, Leitvermögen, Zugfestigkeit nehmen die ursprünglichen Werte wieder an. Die Duktilität des Wolframs ergibt sich dadurch als ein Zwangszustand zu erkennen, dessen dauernde Erhaltung unter beliebigen äußeren Bedingungen bisher noch nicht geglückt ist.

Das dehnbare Wolfram findet zurzeit seine wesentlichste Verwendung als Leuchtdraht in der elektrischen Glühlampe; seine eigenartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften lassen aber auch viele sonstige Anwendungsmöglichkeiten zu, worüber weiter unten berichtet werden soll.

Die Überführung des spröden Wolframmetalls in einen duktilen Draht hat allgemein große Überraschung hervorgerufen und ist als ein Wunder der Technik betrachtet worden. An dieser Auffassung wird man auch jetzt nichts ändern wollen, wo man erkannt hat, daß die geschilderten Vorgänge keine Besonderheit des Wolframs sind, sondern ganz allgemein bei allen Metallen unter ähnlicher Behandlung auftreten und einer mechanischen Deutung fähig sind.

Es ist eine alte Erfahrung, daß die Metalle bei ihrer mechanischen Bearbeitung sehr wesentliche Änderungen ihrer Eigenschaften erleiden, die man als Verfestigung bezeichnet und die man durch hinreichend hohe und dauernde Erhitzung wieder rückgängig machen kann. So sind z. B. alle Drähte unmittelbar nach dem Ziehen „hart“; sie werden durch Ausglühen wieder „weich“. Pressen, Schmieden, Hämmern, Walzen, Ziehen, Drücken, Biegen der Metalle in kaltem oder mäßig warmem Zustande veranlassen eine durchgreifende Verfestigung, während ähnliche, aber rein oberflächliche Wirkungen schon durch Feilen oder Polieren erzielt werden. Den Vorgängen der Verfestigung scheint zuerst Beilby*) genauer nachgegangen zu sein; er stellte die bei der Verfestigung auftretenden Änderungen auf verschiedenen Wegen fest und kam dabei zu dem Schluß, daß die Verfestigung durch einen

*) Chem. News **84**, 163 (1903); Proc. Roy. Soc. **72**, 218, 226 (1903); Phil. Mag. [6] **8**, 258 (1904); Chem. News **90**, 141 (1904); **92**, 85 (1905); Proc. Roy. Soc. A. **76**, 462 (1905); **79**, 463 (1907); Journ. Inst. Met. II, 5 (1911).

teilweisen Übergang des kristallisierten Metalles in eine festere und härtere amorphe Form bedingt sei, die die unveränderten Teile verkittet, sich bei einer für die verschiedenen Metalle natürlich verschiedenen „Übergangstemperatur" aber wieder in die kristallisierte Form verwandelt.

So wertvoll Beilbys Beobachtungen auch sind, so kann seine Erklärung nach Tammann[219, 220, 235]), der sich neuerdings mit diesem Problem beschäftigt hat, doch nicht zutreffen, weil die verfestigten Metalle noch ihre Kristallstruktur zeigen und das Auftreten einer amorphen Form auch aus mehreren Gründen zu Widersprüchen mit der Gleichgewichtslehre führt.

Nach Tammann ist der Vorgang der Verfestigung folgendermaßen aufzufassen:

Die mechanisch nicht beanspruchten Metalle, wie sie durch Erstarren aus der Schmelze — beim Wolfram durch Zusammensintern von Pulver — entstehen, bestehen aus einem Konglomerat ungeordneter Kristalle (Kristallite), deren Größe je nach Natur des Materials, Reinheit, Zusätzen, Abkühlungsgeschwindigkeit usw. sehr wechselnd ist. Wird ein solches Metallstück einer einseitigen Pressung — das ist die einfachste und übersichtlichste Beanspruchung — unterworfen, so tritt zunächst nur eine umkehrbare Formänderung ein; steigert man den Druck allmählich, so findet bei einer für ein genau definiertes Material bestimmten Größe — der unteren Elastizitätsgrenze — eine dauernde (nicht umkehrbare) Formänderung (Stauchung) statt, die sich an einer in der Preßrichtung liegenden geschliffenen Fläche durch das Auftreten von Linienzügen erkennen läßt, welche meist dadurch entstehen, daß infolge geringer Verschiebung der einzelnen Metallkristallite gegeneinander deren Grenzen sich auf der Schliffläche kenntlich machen. Bei weiterer Steigerung des Druckes treten dann in einzelnen Kristalliten selbst neue Linien — die Spuren von Gleitflächen*) — auf, und zwar zuerst senkrecht zur Druckrichtung, später in immer kleinerem Winkel zu ihr, und die Anzahl der in verschiedenen Ebenen angeordneten Gleitflächenscharen steigert sich mit zunehmendem Druck immer mehr, bis schließlich bei einem bestimmten Grenzdruck — obere Elastizitätsgrenze, Fließdruck — unter immer neuer Bildung von Gleitflächen das Metall zu „fließen" beginnt. Die Gleitflächenscharen, die im allgemeinen zu drei Ebenen parallel liegen, haben zu den Kristallflächen bestimmte Orientierung; da sie senkrecht zum Druck auftreten, werden sie zuerst in den Kristalliten erscheinen, die mit den Gleitflächen geringsten Widerstandes (geringster Reibung) in dieser Lage orientiert sind; in den anders gelagerten werden sie erst dann entstehen, wenn die auf die entsprechenden Ebenen auftretende Druckkomponente die zur Bildung von Gleitflächen ausreichende Größe erreicht.

Diese Erscheinungen zeigen sich in der geschilderten Folge bei den nicht sehr elastischen Metallen (Zn, Sn, Pb, Al, Fe, Ni). Bei den sehr duktilen Metallen Kupfer und Gold dagegen treten zuerst die Gleitflächen auf und später (bei höherem Druck) zeigt sich die Verschiebung der einzelnen Polyeder gegeneinander; beim Silber tritt Polyederverschiebung und Gleitflächenbildung bei ungefähr demselben Druck auf. Für die Beurteilung der

*) Gleitflächen — die niemals Spaltflächen sind — bedeuten verminderten, aber nicht aufgehobenen Zusammenhang im Kristall; sie entstehen durch scherenden Druck, der senkrecht zur ursprünglichen Druckrichtung dadurch entsteht, daß das gepreßte Stück infolge der in der Druckrichtung stattfindenden Stauchung eine Querschnittsvergrößerung erfahren muß.

mechanischen Eigenschaften der Metalle sind demnach zu unterscheiden: die Eigenfestigkeit der Kristallite und die Konglomeratfestigkeit, die beide — aber in verschiedenem Maße — von der Temperatur abhängen.

Die mechanische Beanspruchung von Metallen, die bei der technischen Bearbeitung immer die obere Elastizitätsgrenze überschreitet, führt also zu einer Zerkleinerung der einzelnen Kristallite oder zu einer Verminderung der Korngröße, und die dabei eintretende Formänderung erfolgt durch Verschiebung der Elementarkristallite gegeneinander, wobei ihr Raumgitter aber erhalten bleibt.

Aus dieser Auffassung der Formänderung von Kristallen lassen sich für bestimmte Arten der Bearbeitung, insbesondere für das Walzen und Drahtziehen, bei denen die Beanspruchung dauernd in derselben Richtung erfolgt, noch weitere Schlüsse ziehen. Es werden nämlich hierbei im wesentlichen nur die Gleitflächen geringster Reibung entstehen, so daß also die Kristalliten in Lamellen zerteilt werden, da bei dieser Art der Bearbeitung eine Druckrichtung stark bevorzugt wird. Diese Lamellen werden sich bei der Streckung des Metalles allmählich übereinander verschieben und so — beim Drahtziehen — einen Zylinder von feinen übereinander gelagerten Schichten bilden, wodurch die charakteristische sehnige Struktur der hartgezogenen Drähte hervorgerufen wird. Mit dem Gefüge ändern sich nun auch verschiedene Eigenschaften des Metalles, und dieser Zusammenhang gibt der ganzen Betrachtung ihre eigentliche Rechtfertigung.

Wird ein Metall durch einen unterhalb der oberen Elastizitätsgrenze liegenden Druck beansprucht, dann entlastet, und von neuem auf seine untere Elastizitätsgrenze untersucht, so findet man, daß diese sich erhöht hat; es ist Verfestigung eingetreten. Die neue untere Elastizitätsgrenze ist dem vorangegangenen Beanspruchungsdruck gleich, und je höher dieser gesteigert wird, um so höher findet man die untere Elastizitätsgrenze, bis schließlich untere und obere Elastizitätsgrenze — nach Beanspruchung über diese — zusammenfallen.

Die Erklärung für diese Verfestigung liegt darin, daß bei Bildung von Gleitflächen, das heißt bei Verkleinerung der einzelnen Kristallite, der Gesamtdruck sich auf eine größere Zahl von Elementarteilchen verteilt, und da die Reibung auf den Grenz- und Gleitflächen nur von der Last, nicht aber von der Fläche abhängt, nunmehr jedes Teilchen in geringerem Maße beansprucht wird; der Widerstand gegen Formänderung ist also durch die Kornverkleinerung gestiegen, und er kann im Grenzfalle so weit gehen, bis die untere Elastizitätsgrenze der oberen gleich geworden ist.

Für diese Auffassung spricht es, daß nur gerichteter Druck, der ja auch beim Ziehen, Walzen oder Hämmern vorliegt, eine Verfestigung bewirkt, nicht aber ein allseitiger, gleichmäßiger, hydrostatischer Druck, der keine Formänderung verursacht; ferner hat sich herausgestellt, daß die sklerometrisch gemessene Härte der Metalle vor und nach der Verfestigung gleich ist, sodaß also von der Bildung einer anderen Form keine Rede sein kann; und schließlich ließ sich nachweisen, daß bei Metallen, deren Kornfeinheit durch beschleunigte Abkühlung der Schmelze gesteigert werden kann, eine um so höhere untere Elastizitätsgrenze auftritt, je kleiner die einzelnen Kristallite sind; insbesondere haben auch eutektische Gemische, deren Korn bekanntlich sehr fein ist, eine hohe untere Elastizitätsgrenze.

Wenn die Bildung von Gleitflächen eine wesentliche Vorbedingung für

die Formänderung der Metalle ist, so muß die Duktilität um so ausgesprochener sein, je weniger der zur Erzeugung von Gleitflächen notwendige Druck die Aggregatfestigkeit übertrifft; in der Tat liegt bei den duktilsten Metallen Kupfer, Gold, Silber jene Größe tiefer als diese oder sehr nahe bei ihr.

Nicht nur die Elastizitätsgrenze wird durch die mechanische Verarbeitung verändert, sondern auch der Elastizitätsmodul, und zwar in dem Sinne, daß er größer wird für das verfestigte als für das weiche Metall; dies ist mit den beschriebenen Gefügeänderungen im Einklang, wenn — wie wahrscheinlich — der Elastizitätsmodul eine gerichtete Eigenschaft ist, die in der Richtung der Gleitflächen kleinster Reibung — bei Draht parallel der Achse — seinen größten Wert hat.

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich auch im elektrischen Leitvermögen harter und weicher Drähte; dies ist — wie der Elastizitätsmodul — eine von der Richtung im Kristall abhängige Größe, uud es muß daher durch Orientierung der Kristallite oder Lamellen im Draht sein Wert eine Änderung erfahren. Im allgemeinen ist der Widerstand harter Drähte größer als der der weichen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Leitvermögen auch durch Bildung von Gleitflächen oder Rissen verändert werden kann, doch läßt sich zeigen, daß bei gezogenem Draht hauptsächlich die Orientierung der Lamellen die Vergrößerung des Widerstandes bestimmt.

Gegenüber diesen Änderungen der vektoriellen Eigenschaften bei mechanischer Beanspruchung ändern sich die von der Richtung im Kristall unabhängigen nur sehr gering; dies trifft z. B. zu auf die Änderungen der Dichte, der Energie und der spezifischen Wärme, die zum Teil durch das Auftreten von Gleitflächen, zum Teil aus sekundären Ursachen ihre Erklärung finden.

Die bei der mechanischen Bearbeitung eintretende Zertrümmerung der Kristallite von Metallaggregaten kann, wie bereits erwähnt, vollständig rückgängig gemacht werden dadurch, daß man die Metalle hinreichend lange und hinreichend hoch erhitzt, wobei eine „Rekristallisation" oder „Einformung" stattfindet. Sie besteht darin, daß infolge der durch die Zerteilung stark vermehrten Oberflächenkräfte die kleineren Kristalle sich wieder zu größeren vereinigen; die Gleitflächen verschwinden, und die Orientierung der Kristallite oder Lamellen wird aufgehoben. Dauer und Temperatur der zur mehr oder weniger vollständigen Rekristallisation erforderlichen Erhitzung ist je nach dem Material und auch nach der Korngröße sehr verschieden; in jedem Fall wächst mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Rückverwandlung, was aus der zunehmenden Beweglichkeit der Teilchen leicht seine Erklärung findet. Mit dem Verschwinden des Bearbeitungsgefüges durch Rekristallisation werden auch gleichzeitig wieder alle Eigenschaftsänderungen, die durch Beanspruchung hervorgerufen waren, rückgängig gemacht; Elastizitätsgrenze, Elastizitätsmodul und Leitvermögen nehmen die ursprünglichen Werte wieder an; die Metalle sind durch die Erhitzung wieder weich geworden. Diese Umwandlung erfolgt aber nicht etwa wie bei polymorphen Formen sprungweise bei bestimmter Temperatur, sondern stetig mit einer mit der Temperatur stark ansteigenden Geschwindigkeit; dies kann als ein Beweis gegen die Annahme der Bildung einer polymorphen oder amorphen Metallphase infolge der Bearbeitung betrachtet werden.

Vergleicht man diese allgemeinen Erscheinungen bei der Bearbeitung von Metallen mit den besonderen Vorschriften zur Herstellung von Wolframdraht

und ihren Erfolgen, so erkennt man deutlich, daß das Wolfram sich in gewisser Weise dem gewöhnlichen Verhalten der Metalle einordnet. Augenscheinlich ist die Aggregatfestigkeit der durch Pressen und Glühen hergestellten Wolframstäbe nur gering und ebenso seine Fähigkeit zur Gleitflächenbildung in der Kälte. Versuche zur Bearbeitung in der Kälte führen deswegen sowohl bei gepreßten Stäben wie bei geschmolzenem Material zur vollständigen Zertrümmerung. Bei hoher Temperatur dagegen scheint der zur Gleitflächenbildung erforderliche Druck so weit erniedrigt, daß er die Aggregatfestigkeit nicht mehr überschreitet, und die beim Hämmern eintretende Kornverkleinerung und Orientierung wirkt in dem Sinne, daß die Bearbeitung bei stetig sinkender Temperatur und schließlich bei dünnem Draht bereits bei Zimmertemperatur möglich ist. Daß die beschriebene Hämmermaschine ein im Sinne dieser Anschauungen besonders wirksames Werkzeug ist, dürfte leicht zu erkennen sein.

Sehr deutlich lassen sich beim Wolfram auch die Änderungen von Elastizitätsgrenze und Leitvermögen mit zunehmender Bearbeitung an den angeführten Werten verfolgen, und schließlich ist die Rekristallisation ein sehr auffällig hervortretender Vorgang, der zum großen Leidwesen der Technik bisher noch nicht zu verhindern ist. Die Möglichkeit, ihn gänzlich auszuschalten oder doch stark zu verlangsamen, wäre deswegen wünschenswert, weil es dadurch gelingen würde, die wertvollen Eigenschaften des gezogenen Drahtes auch bei hohen Temperaturen dauernd zu erhalten.

Physikalische Eigenschaften des Wolframs.

Die beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Wolframmetall liefern Produkte, die zum Teil in ihren Eigenschaften recht erhebliche Abweichungen zeigen; begründet sind diese Unterschiede durch die Art der Herstellung und durch Natur und Menge der Verunreinigungen*), die teils durch die Arbeitsweise, teils durch das Ausgangsmaterial bedingt sind. Da eine Beurteilung der verschiedenen Faktoren bei den älteren Angaben ganz ausgeschlossen ist und da genügend genaue neuere Beobachtungen vorhanden sind, so sollen hier hauptsächlich die neueren wiedergegeben werden.

Mechanische Eigenschaften.

Kristallform und Struktur. Mit Wasserstoff bei Weißglut reduziertes Metall zeigte nach Zettnow quadratische, glänzende Blättchen; Hallopeau (siehe S. 721) erhielt prismatische, stahlgrau-metallglänzende Nadeln (Pseudomorphosen?). Die Untersuchung von Wolframpulver mit Röntgenstrahlen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer ergab, daß Wolfram kubisch kristallisiert; der Elementarbereich ist ein raumzentrierter Würfel mit einer Kantenlänge von $3{,}18 \cdot 10^{-8}$ cm (Debye[325]).

Das geschmolzene Metall hat nach v. Wartenberg[179]) „drusenartiges", radial kristallinisches, großblätteriges Gefüge; nach Weiß[203]) zeigen schnell gekühlte Tropfen feinkörnigen, langsam gekühlte muscheligen Bruch.

Härte und Duktilität. Die älteren Angaben über sehr große Härte des Wolframs sind auf Verunreinigungen (hauptsächlich Kohle) zurückzuführen. Moissans reines Metall (S. 722) war leicht feilbar. Weiß' körniges (schnell erstarrtes) Metall hatte die Härte 7,5 (zwischen Quarz und Topas),

*) z. B. das sehr schwer zu entfernende Molybdän.

das muschelige (langsam erstarrte) dagegen 6,5, da es von Quarz noch geritzt wird. Geschmiedetes Wolfram zeigt Härten von 4,5 bis 8 (Fink[236]). Ein Kohlegehalt erhöht die Härte bedeutend. Die Duktilität des geschmolzenen Metalls ist gleichfalls von der Erkaltungsgeschwindigkeit abhängig. Das langsam erkaltete Metall läßt sich — besonders nach abermaligem Anlassen auf Rotglut — ausplatten und ist in der Hitze walzbar; das schnell erkaltete körnige Metall ist viel weniger duktil (Weiß[203]). Das nach S. 724ff. hergestellte „dehnbare" Wolfram besitzt sowohl in der Kälte wie in der Hitze einen sehr hohen Grad von Duktilität (vgl. S. 727).

Die Zusammendrückbarkeit des Wolframs ist nach Richards und Bartlett[296]) bei 20° $0{,}28 \times 10^{-6}$ Megabar bei Drucken von 100 bis 500 Megabar.

Für die Zugfestigkeit (Z) gibt Fink[210a]) die folgenden Zahlen an:

Draht von	0,125	0,07	0,038	0,03 mm Durchmesser
Z =	322—343	336—371	385—420	406—427 kg/qmm.

Es findet also eine wesentliche Erhöhung dieser Größe mit zunehmendem Bearbeitungsgrad statt.

Der Youngsche Elastizitätsmodul ist nach Fink[236]) 42000 kg/qmm, also etwa doppelt so groß wie beim Stahl.

Dichte. Die zahlreichen älteren Messungen an den verschiedenen Proben schwanken etwa zwischen 16,5 und 18,5. Die neueren Angaben für „reines" Metall sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Darstellung	Temp.	Dichte	Autor
Ungeschmolzenes Wolfram:			
Schmelzelektrolyse	0°	18,68	Hallopeau[122b])
Reduktion mit Zink	?	18,67	Delépine[136])
Reduktion mit Wasserstoff	0°	18,64	Pennington u. Smith[109])
	?	19	Smith u. Exner[161])
	17°/4°	19,129	Roscoe[52])
Geschmolzenes Wolfram:			
Reduktion mit Kohle im elektr. Ofen	?	18,7	Moissan[115])
Im Vakuum geschmolzen: Kugeln	?	17,6—18,3	v. Wartenberg[179])
grob gepulv.	?	19,0—19,2	
„	20°	18,71—18,74	Weiß[203])

Da bei der hohen Dichte die üblichen Fehlerquellen: Verunreinigungen, Hohlräume, anhaftende Luft, die Werte stark herabsetzen müssen, ist den höchsten Zahlen die größte Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben. Schlagend zeigen das v. Wartenbergs Messungen, die an demselben Material nach dem Pulvern viel höhere Dichten gaben als vorher, offenbar infolge Zerstörung von Hohlräumen. Bei ungeschmolzenem Wolfram sind die höchsten Werte mit den am besten gereinigten, z. T. für Atomgewichtsbestimmungen bestimmten Proben erhalten: die Dichte des reinen Wolframs liegt also jedenfalls oberhalb 19.

Sehr auffällig ist die Änderung der Dichte, die das dehnbare Wolfram beim Ausziehen zu feinen Drähten erleidet (Fink[210a])):

Vor dem Ziehen war $d = 18{,}81$ (t?)
Bei Draht von 3,75 mm ⌀ war „ 19,3
„ „ „ 0,25 „ „ „ „ 19,58—19,64
„ „ „ 0,038 „ „ „ „ 19,86—20,19.

Später hat Fink[236]) sogar Dichten bis zu 21,4 für gezogenen Draht angegeben.

Thermische Eigenschaften.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Wolframs beträgt nach Fink[236]) zwischen 20° und 100° $\alpha = 4{,}3 \times 10^{-6}$; Beckmann[326]) gibt $\alpha = 4{,}7 \times 10^{-6}$ an. Zwischen 1200° und 2700° abs. wird nach Worthing[314]) die Länge eines Wolframstabes dargestellt durch die Formel

$$\frac{L - L_{300}}{L_{300}} = 4{,}49 \times 10^{-6} (T - 300) + 2{,}4 \times 10^{-13} (T - 300)^3,$$

wo L die Länge bei T° abs., L_{300} die bei 300° abs. bedeutet.

Das Wärmeleitvermögen beträgt nach Coolidge[238]) 0,35 g-cal cm^{-1} $Grad^{-1}$; Weber[327]) fand aus dem Verhältnis des elektrischen zum Wärmeleitvermögen bei 0° das letzte zu 0,383 g-cal cm^{-1} $Grad^{-1}$ oder 1,605 Watt cm^{-1} $Grad^{-1}$. Worthing[283]) ermittelte bei 1500° 0,98, bei 2500° 1,48 Watt cm^{-1} $Grad^{-1}$.

Spezifische Wärme. Die folgende Tabelle enthält die mittleren spezifischen Wärmen c in dem unter t angegebenen Temperaturintervall:

t° C	c	Natur des Wolframs	Autor
−252,5° bis −196°	0,0095		Dewar[263])
−185° bis +20°	0,0357		Nordmeyer u. Bernoulli[180])
0° bis 100°	0,0336		Mache[119])
19° bis 100°	0,0358	Reines geschm. Metall	Weiß[203])
20° bis 100°	0,0338	Pulver, rein	Grodspeed u. Smith[111])
15° bis 93°	0,0340		
15° bis 258°	0,0366	99,8—99,9 Proz. W	Defacqz u. Guichard[143])
15° bis 423°	0,0375		

Eine indirekte Bestimmung der spezifischen Wärme bis zu sehr hohen Temperaturen nach einer verwickelten physikalischen Methode ist von Corbino[329]) ausgeführt worden; sie ergab, daß diese Größe sich bis 2000° nicht wesentlich ändert, was aber unwahrscheinlich ist. Die von Weiß für reines geschmolzenes Wolfram zwischen 19° und 100° gefundene spezifische Wärme 0,0358 ergibt für die Atomwärme etwa 6,6, entsprechend der Regel von Dulong und Petit. Der starke Abfall der spezifischen Wärme unterhalb −200° entspricht den Beobachtungen bei anderen Metallen und den theoretischen Anschauungen.

Schmelzpunkt und Siedepunkt. Die Bestimmung der Temperatur des sehr hoch gelegenen Schmelzpunktes von Wolfram ist mit den gewöhnlichen Mitteln nicht durchführbar; sie erfordert vielmehr besondere Verfahren, die sich erst allmählich — und zwar besonders an dieser Aufgabe selbst — zu einiger Vollkommenheit entwickelt haben. Es sind zwei Wege gangbar: 1. Man ermittelt die Abhängigkeit einer gut meßbaren physikalischen Eigen-

schaft des Wolframs (z. B. elektrischer Widerstand, Helligkeit) von der Temperatur in einem möglichst großen Temperaturbereich, mißt dann dieselbe Eigenschaft beim Schmelzpunkt oder in dessen nächster Nähe, extrapoliert bis dahin die vorher ermittelte Kurve und schließt aus dem Wert der Eigenschaft beim Schmelzpunkt auf die Temperatur; dies Verfahren ist natürlich dann besonders zuverlässig, wenn man eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Eigenschaft von der Temperatur benutzen kann. — 2. Man bestimmt mit einem optischen Pyrometer die „schwarze" Temperatur des Schmelzens; hierbei erhält man sogleich auch den „wahren" Schmelzpunkt, wenn man das Wolfram unter solchen Verhältnissen zum Schmelzen bringt, daß es als schwarzer Strahler betrachtet werden kann, also z. B. in einem weitgehend geschlossenen Hohlraum. Trifft dies aber nicht zu, so muß aus dem „schwarzen" Schmelzpunkt mit Hilfe des anderweitig zu ermittelnden Absorptions- und Reflexionsvermögens der „wahre" Schmelzpunkt ermittelt werden.

Die folgende Tabelle enthält die Endergebnisse der Schmelzpunktsbestimmungen am Wolfram:

	Wahrer Schmelzpunkt °C	Zur Berechnung benutzte Konstante c_2 der Strahlungsgleichung	Autor
1.	3200° 3080°	14600	Waidner u. Burgess[186])
2.	a) 2800° bis 2850° b) 2900°	14600	v. Wartenberg[179, 204])
3.	3350° 3226°	14200 14500	v. Pirani[209])
4.	3100° 3000°	14200 14500	v. Pirani u. Meyer[245])
5.	a) 2974° b) 3027°	14500	Forsyth[228])
6.	3267 ± 30°	14500	Langmuir[311])
7.	3357°	14600	Worthing[312]), Luckey[313])

Streng vergleichbar sind diese Zahlen nur, wenn sie mit Benutzung desselben c_2-Wertes berechnet sind. Der von Ruff und Goecke[229]) mit dem Wannerpyrometer im Kohlerohr-Vakuumofen bestimmte Schmelzpunkt ist fortgelassen, weil Ruff[234]) ihn später als unrichtig zurückgenommen hat; vgl. hierzu auch Ruff[231]) und v. Wartenberg[230]). Zu den Zahlen dieser Tabelle ist noch folgendes zu bemerken:

1. Die Zahlen von Waidner und Burgess sind durch Extrapolation der Kurve Strom—Schwarze Temperatur erhalten. — 2. v. Wartenberg bestimmte in dem auf S. 723 beschriebenen Apparat den schwarzen Schmelzpunkt mit dem Wannerpyrometer zu 2650 ± 20° und berechnete daraus, zuerst durch Schätzung (a), dann mit Hilfe des gemessenen Absorptionsvermögens (b) (vgl. S. 738) den wahren Schmelzpunkt. — 3. v. Pirani extrapolierte die von ihm gefundene lineare Beziehung zwischen log der Temperatur und log der Stromstärke in einem Wolframfaden, wobei aber noch eine

Korrektur von $+200^0$ angebracht ist; die Zahl bezieht sich auf die Holborn-Valentiner-Skala. — 4. Die Zahlen von v. Pirani und Meyer sind Mittelwerte einer größeren Reihe von Messungen nach verschiedenen Verfahren. Die bis 1500^0 ermittelte Beziehung zwischen Temperatur und Widerstand ergab durch Extrapolation einen Schmelzpunkt von 3106^0; aus dem optisch gemessenen schwarzen Schmelzpunkt eines elektrisch erhitzten Wolframdrahtes wurde mit Hilfe des v. Wartenbergschen Absorptionswertes 3005^0 berechnet, während ein im Quecksilberdampfbogen schmelzendes Stäbchen in ähnlicher Weise 3168^0 lieferte. v. Pirani und Meyer geben die Unsicherheit ihres Endmittels auf $\pm 60^0$ an. — 5. Die erste Zahl von Forsyth wurde erhalten durch Beobachtung des Schmelzens eines Wolframdrahtes in einem Kohlerohr-Vakuumofen mit dem optischen Pyrometer; die zweite Zahl folgt aus Messungen des Durchschmelzens von elektrisch erhitztem Wolframband in einem Vakuumgefäß und Korrektion der gefundenen „schwarzen" auf die „wahre" Temperatur. — 6. Langmuirs Wert ist das Mittel aus Zahlen, die in guter Übereinstimmung nach drei verschiedenen Verfahren gefunden wurden. Zuerst bestimmte er die Helligkeit (H in internationalen Kerzen/cm² projizierter Fläche) eines in einem inerten Gase glühenden Wolframdrahtes im Augenblick des Durchschmelzens und berechnete danach den wahren Schmelzpunkt aus der Formel $T = \frac{11230}{7{,}029 - \log_{10} H}$ zu 3267^0. Sodann wurde das Durchschmelzen eines Drahtes in einer Stickstoffatmosphäre mit dem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer bestimmt und die so gefundene schwarze Temperatur (2861^0) unter der Annahme, daß das besonders bestimmte Emissionsvermögen (0,46 für $\lambda = 0{,}667\ \mu$) unabhängig von der Temperatur sei, auf den wahren Schmelzpunkt 3259^0 umgerechnet. Schließlich wurde zwischen zwei Wolframelektroden in Stickstoff ein Wechselstromlichtbogen erzeugt und die schwarze Temperatur der sich bildenden flüssigen Wolframschicht zu 2851^0 bestimmt und gleichzeitig auch das Emissionsvermögen des flüssigen Wolframs (0,425 für $\lambda = 0{,}667\ \mu$) gemessen, woraus sich dann als wahrer Schmelzpunkt 3293^0 ergab. In jedem Falle ist natürlich das Absorptionsvermögen der das Wolfram umgebenden Glashülle bestimmt und berücksichtigt worden. Im Hinblick auf alle Fehlerquellen schätzt Langmuir den Fehler des Endwertes auf höchstens $\pm 30^0$. — 7. Im Gegensatz zu Langmuir fand Worthing eine Änderung des Emissionsvermögens E mit der Temperatur; er bestimmte diese Größe bei 1200^0 abs. zu 0,467, bei 3200^0 abs. zu 0,406 und extrapolierte hieraus für den Schmelzpunkt des Wolframs, dessen schwarze Temperatur er zu 2867^0 ermittelte, $E = 0{,}390$. Mit dieser Zahl, die von Luckey bestätigt worden ist, berechnet sich der wahre Schmelzpunkt zu 3357^0. Die diesem Wert zugrunde liegende schwarze Temperatur stimmt mit der von Langmuir ermittelten sehr gut überein; der Unterschied der Endwerte von Langmuir und Worthing ist lediglich durch das verschieden angenommene Emissionsvermögen bedingt.

Den Schmelzpunkt des Wolframs unter Druck hat Luckey[313]) untersucht; er erzeugte zwischen Wolframelektroden in Stickstoff (bis zu 35 Atm.) einen Lichtbogen und steigerte diesen bis zum Schmelzen der Elektrode. Die Temperaturmessung ergab folgende Zahlen:

Druck:	1	8	14	21	28 Atm.
Wahrer Schmelzpunkt:	3350^0	3321^0	3309^0	3289^0	3291^0 C.

Es ist aber nicht sicher, ob mit zunehmendem Druck tatsächlich ein Sinken des Schmelzpunktes stattfindet oder ob dies durch physikalische Störungen vorgetäuscht wird.

Im elektrischen Ofen konnte Moissan[172]) Wolfram sieden und destillieren; auch v. Wartenberg[179]) beobachtete Sieden des Metalles; es scheint demnach der Kochpunkt nicht weit oberhalb des Schmelzpunktes zu liegen; Fink[236]) nimmt ihn zu 3700° (?) an.

Dampfdruck, Verdampfungsgeschwindigkeit, Verdampfungswärme. Nach den üblichen Verfahren ist der Dampfdruck eines so wenig flüchtigen Elementes wie Wolfram natürlich nicht zu bestimmen; da diese Größe nun aber für die Kenntnis des Verhaltens elektrischer Wolframglühlampen von höchster Wichtigkeit ist, so hat Langmuir[249]) ihre Bestimmung auf einem Umwege durchgeführt. Unter der Annahme, daß beim Gleichgewicht zwischen Wolfram und seinem Dampf alle auf das feste Metall auftreffenden Molekeln kondensiert (und keine reflektiert) werden, läßt sich aus der kinetischen Gastheorie ein Zusammenhang zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit im luftleeren Raum (m) und Dampfdruck (p) finden, der durch die Formel

$$m = p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \qquad (1)$$

dargestellt wird (wo M das Molekulargewicht des Dampfes bedeutet). Andererseits ergibt die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \qquad (2)$$

und wenn man die Verdampfungswärme λ mit Hilfe der bekannten spezifischen Wärmen als Temperaturfunktion entwickelt und in (2) einsetzt, so erhält man

$$\log p = A - \frac{0{,}218}{T} \lambda_0 - 0{,}9 \log T. \qquad (3)$$

Durch Vereinigung mit (1) entsteht hieraus

$$\log m = A' - \frac{0{,}218\, \lambda_0}{T} - 1{,}4 \log T, \qquad (4)$$

worin $A' = A + \frac{1}{2} \log \frac{M}{2\pi R}$.

Wenn nun durch eine Anzahl Versuche die Temperaturabhängigkeit von m bestimmt ist, so kann man daraus zunächst die Konstanten A' und λ_0 der Gleichung (4) und weiterhin A berechnen; damit hat man dann sowohl die Verdampfungsgeschwindigkeit wie die Dampfdrucke von Wolfram für beliebige Temperaturen.

Um die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs zu ermitteln, brachte Langmuir Wolframdrähte verschiedener Stärke in ausgepumpten Glasgefäßen unter, erhitzte sie durch den elektrischen Strom bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur (zwischen 2440° und 3136° abs.) und ermittelte dann ihren Gewichtsverlust oder ihre Widerstandsänderung; aus beiden Größen läßt sich, wie ersichtlich, die verdampfte Menge des Wolframs leicht berechnen. Die

Temperaturmessung der Drähte erfolgte nach der Formel $T = \frac{11230}{7{,}029 - \log H}$, in der H die „Helligkeit" des glühenden Drahtes in internationalen Kerzen auf 1 qcm projizierter Fläche ist. Nachdem die Konstanten der Gleichungen (3) und (4) aus diesen Versuchen festgestellt waren, wurden aus den Formeln die Verdampfungsgeschwindigkeiten (m) und die Dampfdrucke (p) des Wolframs für ein größeres Temperaturgebiet berechnet:

T (abs.)	m in g/(cm² · sec)	p mm Hg	T (abs.)	m in g/(cm² · sec)	p mm Hg
2000°	$1{,}14 \cdot 10^{-13}$	$6{,}45 \cdot 10^{-12}$	2900°	$1{,}57 \cdot 10^{-6}$	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$
2100°	$1{,}44 \cdot 10^{-12}$	$8{,}32 \cdot 10^{-11}$	3000°	$5{,}23 \cdot 10^{-6}$	$3{,}62 \cdot 10^{-4}$
2200°	$1{,}44 \cdot 10^{-11}$	$8{,}49 \cdot 10^{-10}$	3100°	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$	$1{,}14 \cdot 10^{-3}$
2300°	$1{,}17 \cdot 10^{-10}$	$7{,}05 \cdot 10^{-9}$	3200°	$4{,}67 \cdot 10^{-5}$	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$
2400°	$7{,}98 \cdot 10^{-10}$	$4{,}92 \cdot 10^{-8}$	3300°	$1{,}26 \cdot 10^{-4}$	$9{,}10 \cdot 10^{-3}$
2500°	$4{,}67 \cdot 10^{-9}$	$2{,}94 \cdot 10^{-7}$	3400°	$3{,}20 \cdot 10^{-4}$	$2{,}34 \cdot 10^{-2}$
2600°	$2{,}36 \cdot 10^{-8}$	$1{,}51 \cdot 10^{-6}$	3500°	$7{,}69 \cdot 10^{-4}$	$5{,}72 \cdot 10^{-2}$
2700°	$1{,}06 \cdot 10^{-7}$	$6{,}95 \cdot 10^{-6}$	(3540°)	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$
2800°	$4{,}29 \cdot 10^{-7}$	$2{,}86 \cdot 10^{-5}$	(5110°)	—	$7{,}60 \cdot 10^{+2}$

Die Temperatur 3540° (abs.) = 3267° C ist nach der angewandten Temperaturskala der Schmelzpunkt des Wolframs; durch Extrapolation der Formel (3) bis zum Dampfdruck 760 ergibt sich als unterer Grenzwert des Siedepunktes für festes Wolfram 5110° (abs.), wobei zu berücksichtigen ist, daß in Wirklichkeit die nur für den festen Stoff gültige Gleichung (3) oberhalb des Schmelzpunktes durch eine andere abgelöst wird. (Vgl. hierzu die obigen Angaben über den Siedepunkt.)

Mit den angeführten Zahlen sind sowohl die Beobachtungen über die Schwärzung von Wolframlampen infolge Verdampfung des Metalles im Einklang wie auch die Tatsache, daß Tiede und Birnbräuer[271]) im luftleeren Raum erhebliche Mengen Wolfram bei etwa 2400° C (schwarze Temperatur) verdampfen konnten.

Aus den Verdampfungsgeschwindigkeiten läßt sich nun auch noch der Wert für die Verdampfungswärme des Wolframs (λ) berechnen, da λ_0 eine der Konstanten von Gleichung (4) ist. Es ergibt sich $\lambda_0 = 217800$ cal für 1 Mol (184 g) Wolfram bei 0° abs. und weiter unter Benutzung der spezifischen Wärmen $\lambda_{T\,(abs.)} = (217800 - 1{,}8\,T)$ cal für 1 Mol.

Diese Zahlen fallen durch die besondere Größe der Wärmetönung auf. Wintern itz[284]) hat gezeigt, daß sich aus dieser Verdampfungswärme mit Hilfe der Nernstschen Formel die Dampfdrucke des Wolframs angenähert berechnen lassen.

Die Wärmetönung der Verbrennung: $W + 3O \rightarrow WO_3$ beträgt 196300 cal (Mixter[193])); vgl. auch S. 800. Über Reaktionswärmen des Wolframs vgl. auch die späteren Abschnitte.

Optische Eigenschaften.

Farbe. Beim nicht geschmolzenen Wolfram ist die Art der Darstellung auf die Färbung von erheblichem Einfluß; während das bei hoher Temperatur und langsam reduzierte grobkörnige Metall hell- bis mittelgrau ist, wird die Farbe um so dunkler, je feiner das Korn des Pulvers wird, so daß die bei

sehr niedriger Temperatur erzeugten, äußerst feinkörnigen Wolframpulver fast rein schwarz (rußähnlich) aussehen (Wöhler, Berzelius, Roscoe[52]), Pennington u. Smith[109]). Reines geschmolzenes Metall hat nach v. Wartenberg[179]) das Aussehen von hochpoliertem Platin, nach Weiß[203]) schön weißen, quecksilberartigen Glanz.

Absorption, Reflexion, Emission. Nach der Voigt-Drudeschen Spiegelmethode hat v. Wartenberg[204]) für Wolfram den Brechungsindex $n = 2{,}76$, den Absorptionskoeffizienten $= 2{,}71$ und das Reflexionsvermögen R (in Prozent der auffallenden Strahlung) $= 48{,}6$ Proz. für gelbes Licht ($\lambda = 0{,}579\ \mu$) bestimmt. Coblentz[217]) hat für eine große Anzahl von Wellenlängen das Reflexionsvermögen ermittelt:

$\lambda =$	0,4	0,46	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	2,0 μ
R =	47,0	48,2	49,3	51,3	54	56,3	62,3	68,2	73,8	78,0	84,6 Proz.
$\lambda =$	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10	12 μ
R =	89,2	90,5	92	92,8	94	94,6	95,1	95,6	95,5	95,5	96,3 Proz.

Diese Zahlen sind von Jaffé[303]) theoretisch verwertet worden. Nach Littleton[246]) ist bei Zimmertemperatur für $\lambda = 0{,}589\ \mu$ R = 54,5 Proz.

Für das Emissionsvermögen fand Langmuir[311]) bei $\lambda = 0{,}667\ \mu$ (rot) an festem Wolfram E = 0,46, an flüssigem E = 0,42; bei $\lambda = 0{,}537\ \mu$ (grün) war E = 0,48; Langmuir nimmt an, daß diese Werte sich mit der Temperatur nicht wesentlich verändern. Im Gegensatz dazu fand Worthing[312]) eine Abhängigkeit von E von der Temperatur, nämlich

bei	1200°	3200°	3630° abs.	für $\lambda = 0{,}666\ \mu$;
E =	0,467	0,406	0,390	

auch gibt Worthing an, daß festes und flüssiges Wolfram gleiche Emission besitzen. Hulbert[315]) hat für kurze Wellenlängen (0,32 bis 0,55 μ) von 1473° bis 2512° C das Emissionsvermögen von Wolfram bestimmt; für 1870° C gibt er an:

$\lambda =$	0,3717	0,3956	0,4196	0,4435	0,4677 μ
E =	0,487	0,484	0,495	0,466	0,470

$\lambda =$	0,4916	0,5158	0,5400	0,5641 μ
E =	0,460	0,453	0,447	0,436

Die Helligkeit (H in internationalen Kerzen auf 1 qcm projizierter Fläche) hängt mit der absoluten Temperatur durch die folgende Formel zusammen: $T = \frac{11230}{7{,}029 - \log H}$ (Langmuir[249])).

Über den Zeeman-Effekt an Wolfram hat Jack[200]) Untersuchungen ausgeführt.

Das Röntgenspektrum des Wolframs ist mehrfach gemessen worden (de Broglie[264, 287]), Moseley[286]), Barnes[304]), Ledoux-Lebard und Dauvillier[316]), Siegbahn und Friman[317]), Hull und Rice[328]), Compton, Dershem (die letzten beiden bei [339])) und Siegbahn[339])). Hier seien nur die neuesten Messungen von Siegbahn[339]) wiedergegeben, die mit den übrigen ziemlich gut im Einklang stehen, sie aber an Genauigkeit übertreffen. Die Bezeichnung der Linien der L-Reihe ist sowohl nach Sommerfeld (So.) wie nach Siegbahn (Si.) angegeben (vgl. [329])).

L-Reihe.

Linien (So.)	Linien (Si.)	λ in 10^{-8} cm	Linien (So.)	Linien (Si.)	λ in 10^{-8} cm
ε	1	1,6751	γ	β_2	1,2419
α'	α_2	1,4845	ζ	β_5	1,2031
α	α_1	1,4735	δ	γ_1	1,0955
η	η	1,4177	ϑ	γ_2	1,0658
υ	β_4	1,2987	χ	γ_3	1,0597
β	β_1	1,2792	ψ	γ_4	1,0265
φ	β_3	1,2600			

K-Reihe.

Linie:	α_2	α_1	β_1	β_2
λ in 10^{-8} cm:	0,2135	0,2089	0,1844	0,1794

Aus den Schwingungszahlen der charakteristischen Röntgenstrahlen ergibt sich nach Moseleys Gesetz für das Wolfram die Ordnungszahl 74.

Der relative atomare Absorptionskoeffizient für Röntgenstrahlen (bezogen auf Wasser = 1) ist für Wolfram = 308; gewonnen wurde diese Zahl aus dem Absorptionskoeffizienten von Natriumwolframatlösungen (Aurén[330]).

Elektrische Eigenschaften.

Das elektrische Leitvermögen des Wolframs ist erheblich von seiner Vorbehandlung abhängig. Ruff[234]) fand für einen aus Pulver gepreßten, auf 2600° bis 2650° erhitzten Stab für 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt im Bereich 1200° bis 2940° den Widerstand:

$$r = 0{,}5487 + 0{,}0005144\,(t - 1200) + 0{,}0000002\,(t - 1200)^2.$$

Für „gespritzte" Fäden aus Wolframlampen fand v. Pirani[209]) sehr verschiedene Widerstandswerte, je nachdem sie neu waren oder längere Zeit geglüht hatten. Für neue Fäden ergab sich der spezifische Widerstand bei 20° zu $r = 6$ bis 12×10^{-6} Ohm für 1 cm-Würfel; nach tausendstündiger Brenndauer war $r_{20°} = 5{,}5$ bis $5{,}7 \times 10^{-6}$ Ohm. Der Temperaturkoeffizient zwischen 20° und 100° war 0,415 Proz. für 1 Grad.

Für hart gezogenen Draht ermittelten Fink[210a]) und Coolidge[212]) den Wert $r_{25°} = 6{,}2 \times 10^{-6}$ Ohm; nach dem Ausglühen hatte derselbe Draht $r_{25°} = 5{,}0 \times 10^{-6}$ Ohm. Weber[327]) fand für Draht bei 0° $r = 4{,}9 \times 10^{-6}$ Ohm. Der Temperaturkoeffizient des harten Drahtes von 0° bis 70° ist nach Coolidge 0,51 Proz. für 1 Grad; Weber fand von 0° bis 23° 0,46 Proz.

Die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur hat v. Pirani[209, 237]) sowohl bei gespritzten wie bei gezogenen Drähten in mehreren Messungsreihen bestimmt; er fand dabei zwischen beiden keine wesentlichen Unterschiede für hohe Temperaturen, was sich leicht aus der Gefügeänderung des geglühten gezogenen Drahtes erklärt. Den ursprünglich allein angegebenen Widerstandsverhältnissen r_t/r_{20} sind in der folgenden Tabelle auch die spezifischen Widerstände (r_t) beigefügt, berechnet aus $r_{20} = 5{,}6 \times 10^{-6}$:

$t°$ =	— 180°	0°	100°	200°	300°	
r_t/r_{20} =	0,175	0,915	1,33	1,77	2,23	
$10^6 \times r_t$ =	0,98	5,12	7,45	9,90	12,49	Ohm

$t^0 =$	400°	500°	600°	700°	800°	900°
$r_t/r_{20} =$	2,7	3,2	3,75	4,3	4,87	5,45
$10^6 \times r_t =$	15,1	17,9	21,0	24,05	27,25	30,6 Ohm

$t =$	1000°	1100°	1200°	1300°	1400°	1500°
$r_t/r_{20} =$	6,0	6,65	7,15	7,80	8,45	9,18
$10^6 \times r_t =$	33,6	37,2	40,0	43,6	47,3	51,4 Ohm

$t =$	1600°	1700°	1800°	1900°	2000°
$r_t/r_{20} =$	9,88	10,57	11,3	12,0	12,7
$10^6 \times r_t =$	55,3	59,1	63,4	67,2	71,1 Ohm.

Aus diesen Messungen hat Corbino[239]) die folgenden „wahren" Temperaturkoeffizienten des Widerstands von Wolfram $a = \frac{1}{r_t}\frac{dr}{dt}$ (also im Verhältnis zu r_t)*) berechnet:

$t =$	800°	1050°	1250°	1450°	1800°	1850°
$100\ a =$	0,124	0,094	0,081	0,067	0,075	0,076

Messungen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands für einen großen Temperaturbereich wurden auch von Somerville[213]) ausgeführt; er fand bei gezogenem Draht $r_{1000}/r_0 = 6{,}9$ und außerdem die folgenden Werte für $\alpha = \frac{1}{r_0}\frac{dr}{dt}$, also für den Temperaturkoeffizienten im Verhältni zu r_0:

$t =$	25°	50°	100°	200°	400°	500°	600°
$100\ \alpha =$	0,46	0,48	0,50	0,54	0,56	0,57	0,57

$t =$	700°	800°	900°	1000°
$100\ \alpha =$	0,57	0,61	0,75	0,89

An einem reinen, längere Zeit im Vakuum geglühten Wolframdraht von 0,1 mm Durchmesser (aus einer Glühlampenfabrik) bestimmte Holborn[338]) bei den angegebenen Temperaturen die folgenden Widerstandsverhältnisse und mittleren Temperaturkoeffizienten $\alpha = \frac{1}{r_0}\frac{dr}{dt}$:

$t:$	− 192°	− 78°	+ 100°	+ 200°	+ 300°	+ 400°
$r_t/r_0:$	0,156	0,652	1,465	1,957	2,479	3,026

$t:$	− 135°	− 39°	+ 50°	+ 150°	+ 250°	+ 350°
$100\ \alpha:$	0,435	0,445	0,465	0,493	0,536	0,547

Den Einfluß des Drucks auf das elektrische Leitvermögen hat Beckmann[326]) bis zu 1680 Atm. bestimmt.

Für den Thomsoneffekt fand Worthing[303a])

bei	1800°	2000°	2200° abs.
	− 21	− 28	− 35 Mikrovolt/Grad.

Über die Elektronenemission (Thermionenströme) glühender Wolframdrähte liegen umfangreiche Untersuchungen vor von Richardson[265]), Langmuir[288]), Smith[305]) und Hüttemann[332]).

*) Diese Berechnungsart ist sonst nicht gebräuchlich.

Die Thermokraft (E) von Wolfram gegen Kupfer ist von Coblentz[202d]) gemessen worden; die folgenden Werte sind der mitgeteilten Kurve entnommen:

T =	— 200°	— 100°	0°	+ 20°	40° C
E =	— 600	— 240	0	+ 20	+ 22 (Max.) Mikrovolt.
T =	80°	100°	150°	200°	250° C
E =	— 2	— 38	— 160	— 340	— 590 Mikrovolt.

Northrup[270]) fand, daß die Thermokraft zwischen Wolfram und Molybdän zwischen 0 und 1000° durch die Formel $E = 4{,}61\,t - 0{,}00436\,t^2$ Mikrovolt mit einem Fehler von höchstens 4 Proz. wiedergegeben wird; hiernach steigt E bis 530° an und fällt dann wieder ab; der Strom fließt an der heißen Stelle vom Wolfram zum Molybdän.

Magnetismus. Wolfram zeigt keinen Ferromagnetismus (Moissan[115])), ist aber paramagnetisch. Für die magnetische Massensuszeptibilität fand Honda[211]) zwischen 18° und 1100° $\varkappa \cdot 10^6 = + 0{,}33$, während Owen[233]) diesen Wert bei 18° für völlig eisenfreies Metall zu $\varkappa \cdot 10^6 = + 0{,}252$ in einem Magnetfeld von 26 Kilogauß bestimmte und daraus für ein unendlich starkes Magnetfeld + 0,222, unabhängig von der Temperatur, berechnete. Einige andere Metallproben zeigten jedoch zum Teil recht abweichende Werte.

Elektromotorisches Verhalten, Passivität.

Muthmann und Fraunberger[162]) fanden, daß Wolfram, ganz analog wie Eisen und Chrom, aktiv und passiv werden kann, d. h. sein Potential ist nicht konstant, sondern in hohem Maße von der Vorbehandlung abhängig*).

Passiviert wird Wolfram durch CrO_3, $FeCl_3$, HNO_3, merkwürdigerweise auch durch HCl und H_2SO_4, die beim Chrom aktivierend wirken. Im maximal passiven Zustand — durch Chromsäure erzeugt — hat Wolfram in n-KCl-Lösung das Potential $\varepsilon_h = + 0{,}88$. An der Luft nimmt das Metall Potentiale von $\varepsilon_h = + 0{,}35$ bis — 0,03 an (Luftpotential). Durch Abschmirgeln kann es bis — 0,58 aktiviert werden, und eine weitere Aktivierung bis auf — 0,70 kann durch kathodische Polarisation in Wasser bewirkt werden. Auch in Säuren wirkt kathodische Polarisation aktivierend, besonders aber in Kalilauge. Wolfram verhält sich in vielen Einzelheiten anders als Chrom.

Im Hinblick auf diese Erscheinungen haben Le Blanc und Byers[194]) die Frage untersucht, mit welcher Wertigkeit Wolfram als Anode in Lösung geht. In Normallösungen von HNO_3, H_2SO_4, HCl, KCl tritt — in Übereinstimmung mit den Angaben von Muthmann und Fraunberger — auch bei hohen Temperaturen überhaupt keine merkliche Auflösung ein. In Phosphorsäure- und Natriumphosphatlösungen, wo offenbar Komplexbildung mitwirkt, geht bei höherer Temperatur das Wolfram sechswertig in Lösung, mit fallender Temperatur nimmt aber die Passivität zu**). Geschmolzenes, ganz reines Wolfram verharrt hierbei stärker im passiven Zustand als weniger reines, gesintertes Metall. Auch in Oxalsäure löst sich Wolfram bei höherer

*) Näheres über die allgemeinen Erscheinungen der Passivität siehe bei Chrom, S. 34ff.

**) Natürlich spielt auch die Stromdichte eine wesentliche Rolle; je höher die Stromdichte, um so stärker die Passivität.

Temperatur sechswertig auf, bei Zimmertemperatur schwankt die Auflösbarkeit und ist nur gering; es liegen also ganz ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Phosphorsäure, und es ist zu bemerken, daß Wolfram mit beiden Säuren komplexe Verbindungen bildet. In Kaliumhydroxydlösung erweist sich Wolfram als aktiv; es löst sich anodisch sechswertig, nur bei hohen Stromdichten (bei Zimmertemperatur 800 bis 1750 Milliamp./qcm) trat teilweise Passivität auf. In Schwefelammoniumlösung verhält sich Wolfram ganz ähnlich wie in Phosphorsäure. Über die Erklärungsmöglichkeiten für diese Erscheinungen siehe bei Chrom S. 42.

Infolge dieser Passivitätserscheinungen ist eine direkte Bestimmung des elektrolytischen Normalpotentials nicht möglich. Fischer und Roderburg[248]) haben deswegen auf einem Umweg diese wichtige Größe zu ermitteln versucht. Sie bestimmten die elektromotorische Kraft von Ketten

Wolfram | WCl_6 in Alkohol ‖ LiCl (gesättigt) in Alkohol, Hg_2Cl_2 | Hg,

bei denen die Konzentration des Wolframhexachlorids wechselte:

v =	1,30	2,82	5,82	9,84	123	417	925 l/1/6 WCl_6
E. K. =	0,504	0,492	0,474	0,465	0,399	0,362	0,349 Volt.

Da Wolfram positiver Pol der Kette war und für das Halbelement Hg | Hg_2Cl_2, LiCl (ges.) in Alkohol durch Kombination mit einer wässerigen Kalomelelektrode unter Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials $\varepsilon_h = +0{,}193$ gefunden wurde, so berechnen die Autoren unter Berücksichtigung der von ihnen berechneten Dissoziationsgrade des gelösten Wolframhexachlorids*) als „Normalpotential" von W | $W^{\cdot\cdot\cdot}$ in Alkohol $\varepsilon_h = +0{,}68$ Volt. Nun fanden Fischer und Roderburg für das Normalpotential Cu | $Cu^{\cdot\cdot}$ in Alkohol einen um 0,071 Volt unedleren Wert als für Cu | $Cu^{\cdot\cdot}$ in wässeriger Lösung, und unter der — nicht bedenkenfreien — Annahme, daß ähnliche Verhältnisse auch bei der Wolframelektrode gelten, setzen sie als berechnetes Normalpotential für

$$W \mid W^{\cdot\cdot\cdot} \text{ (Wasser)} \quad \varepsilon_h = 0{,}68 - 0{,}07 = +0{,}61 \text{ V.}$$

Dieser Wert ist aber jedenfalls von der Wahrheit weit entfernt. Er würde bedeuten, daß Wolfram nahezu so edel ist wie Silber, während es doch Kupfer aus seinen Salzlösungen fällt; er ist auch unvereinbar mit den Potentialen, die aktives Wolfram in KCl-Lösung annimmt, wobei Muthmann und Fraunberger an abgeschmirgeltem Metall $\varepsilon_h = -0{,}58$ fanden, wie auch Fischer und Roderburg selbst für aktives Wolfram in n-NaOH $\varepsilon_h = -0{,}67$ angeben. Danach kann ein Potential in der Größenordnung von +0,6 nur passivem Wolfram zukommen, obwohl Fischer annahm, Passivität bei seinen Versuchen ausgeschlossen zu haben. Über den wahren Wert des Normalpotentials des aktiven Wolframs sind wir ebenso wie beim Molybdän noch ganz im unklaren.

In vielen Elektrolyten zeigt das Wolfram „Ventilwirkung". Die kritischen Spannungen in starken Säuren sind in der Regel höher als beim Aluminium, nicht so hoch wie beim Tantal (Walter[202b])).

Chemisches Verhalten.

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Passivitätserscheinungen lassen es verstehen, daß das Verhalten des Wolframs gegen Reagentien durchaus nicht immer eindeutig ist; seine Vorbehandlung muß dabei eine maß-

*) Siehe S. 778.

gebende Rolle spielen. Fügt man noch hinzu, daß Art und Menge der Verunreinigungen in den untersuchten Proben sehr verschieden waren, und daß die mehr oder weniger feine Verteilung die Reaktionsfähigkeit sehr stark beeinflußt, so hat man die wichtigsten Quellen für die in der Literatur vielfach vorhandenen scheinbaren oder wirklichen Widersprüche über das Verhalten des Wolframs zu den Reagentien. Unter diesen Umständen ist es nutzlos, alle verschiedenen Beobachtungen mitzuteilen, wir werden uns vielmehr auf die wichtigeren und sicheren beschränken.

Wasserstoff wird von Wolfram bis zu 1500° aufwärts nur in sehr geringer Menge gelöst; Stickstoff reagiert bis zu dieser Temperatur nicht (Sieverts und Bergner[227]).

Sauerstoff verbrennt geschmolzenes Metall beim Erhitzen zu WO_3; in Luft bildet sich auch nach längerer Zeit bei Rotglut nur eine blaugraue Oxydschicht (Weiß[203]). Nicht geschmolzenes Metall reagiert um so stärker mit O, je feiner es verteilt ist; beim Erhitzen liefert es auch in Luft immer WO_3; manche Proben, z. B. das aus WCl_4 reduzierte oder das aus Amalgam bereitete Metall, entzünden sich sofort an der Luft (Pyrophore), andere bei schwachem Erwärmen. Natürlich können auch N_2O, NO, CO_2, H_2O usw. bei höherer Temperatur oxydieren.

Das Gleichgewicht, welches sich bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Wolfram einstellt, $W + 2H_2O \rightleftarrows WO_2 + 2H_2$, ist von Wöhler und Prager[333]) untersucht worden; sie fanden die folgenden Konstanten:

$t =$	828°	868°	941°	1036°
$K = p_{H_2O} : p_{H_2} =$	0,65	0,82	0,99	1,29

Hiernach verhält sich Wolfram unter diesen Verhältnissen ziemlich edel bei hohen Temperaturen.

Von den Halogenen reagiert Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig, Jod erst bei Rotglut mit ungeschmolzenem Metall; geschmolzenes wird von Brom und Jod kaum angegriffen[203]).

Schwefel wirkt kaum ein, auch beim Erhitzen. $COCl_2$ gibt $WOCl_4$; S_2Cl_2-Dampf gibt ein Sulfochlorid[106]). Über das Verhalten von N, P, B, C, CH_4, CO, Si siehe die betreffenden Verbindungen.

Alle verdünnten Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3, HF) greifen Wolfram in der Kälte nicht an; in der Hitze sind sehr geringe Wirkungen zu bemerken. Konzentrierte H_2SO_4 löst wenig, konzentrierte HNO_3 und Königswasser oxydieren bei längerem Erhitzen oberflächlich, feines Pulver vollständig. Ein Gemisch von Salpetersäure und Flußsäure löst das Metall langsam auf[203, 247]).

Über das Verhalten gelöster Alkalien lauten die Angaben widersprechend. Geschmolzenes KOH und Na_2CO_3 lösen bei Zutritt von Luft das geschmolzene Metall langsam, schnell dagegen, wenn Oxydationsmittel (KNO_3, KNO_2, $KClO_3$, PbO_2) zugesetzt werden, die auch allein das Metall heftig angreifen (Moissan[115])). Nach Untersuchungen von Le Blanc und Weyl[232]) findet bei Einwirkung von wasserfreiem KOH bei 660° im Stickstoffstrom auf Wolfram ein geringfügiger Angriff des Metalls statt, wobei sich sowohl Wasserstoff wie Kalium bildet, während in der Schmelze Wolframat vorhanden ist. Es wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen:

$$W + 6KOH \rightarrow W(OH)_6 + 6K$$
$$W(OH)_6 + 2KOH \rightarrow K_2WO_4 + 4H_2O$$
$$4H_2O + 4K \rightarrow 4KOH + 2H_2.$$

Fein verteiltes Wolfram (mit Wasserstoff reduziert) scheidet aus ammoniakalischen Silberlösungen die äquivalente Silbermenge (1 W = 6 Ag) ab; auch Gold wird aus alkalischen Lösungen gefällt, desgleichen Kupfer aus Salzlösungen, Quecksilberchlorid jedoch nur langsam reduziert (Smith[94]), de Benneville[105]).

Der gezogene Wolframdraht scheint im allgemeinen gegen die verschiedenen Reagentien eine größere Widerstandsfähigkeit zu besitzen als das pulverförmige Metall. Über das Verhalten glühender Wolframdrähte in Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Chlor von sehr geringem Druck sind ausführliche und wertvolle Untersuchungen von Langmuir[240, 249, 250, 306]) ausgeführt worden, auf die hier jedoch nur verwiesen werden kann, da sie dem Gebiet der allgemeinen Reaktionskinetik angehören.

Die technische Verwertung des Wolframs und seiner Verbindungen.

Seit dem Jahre 1905 etwa wird das metallische Wolfram in immer steigendem Maße als Leuchtfaden elektrischer Glühlampen verwandt; es bildet hier die Grundlage einer wirtschaftlich recht bedeutenden Industrie, deren physikalisch-chemische Grundlagen in einem besonderen Abschnitt (S. 745) besprochen werden sollen.

Pulverförmiges Wolfram hat Dony-Hénault[267]) als Heizwiderstand vorgeschlagen; Fichter und Oesterheld[289]) benutzten Rohre aus zusammengepreßtem, gesintertem Wolfram als Heizkörper.

Seitdem es gelungen ist, mechanisch gut zu verarbeitende Stäbe und Drähte herzustellen (siehe S. 724), ist man auch bestrebt, die besonderen technisch wertvollen Eigenschaften dieser Form des Metalls anderweitig zu verwenden. Nach Fink[236]) dient das dehnbare Wolfram als vollgültiger Ersatz von Platin bei elektrischen Kontakten an Induktorien, Spannungsreglern usw.; als Heizdraht oder Heizrohr in elektrischen Widerstandsöfen[221]); als Elektrode und Antikathode in Röntgenröhren nach Coolidge und Lilienfeld, sowie als Anode in Quecksilberdampflampen und -gleichrichtern; ferner wäre zu denken an seine Verwendung als Normalgewichte, zu Thermoelementen, als Elektroden galvanischer Zellen, sowie als Drahtsieb für saure Lösungen und als Netzelektrode zur Behandlung saurer Gase mit elektrischen Strömen.

Mit einer ganzen Anzahl von Metallen vermag sich das Wolfram zu Legierungen zu vereinigen, die sich durch wertvolle technische Eigenschaften auszeichnen. Von ihnen haben die größte Wichtigkeit die Eisen-wolfram-Legierungen, die Wolframstähle*) erlangt. Bereits 1815 versuchte Hassenfratz durch Zusatz von Wolfram das Eisen zu verbessern. Köller (1855) erkannte die größere Härte und Festigkeit des Wolframstahls. 1868 kamen Schienen mit 5 Proz. Wolfram zur Anwendung, und zahlreiche andere Versuche folgten, aber erst 1900 erzielten wolframhaltige Drehstähle nachhaltige Erfolge. Der Wolframstahl besitzt nämlich die Eigenschaft, auch durch stärkere Erhitzung seine Härte und Schneidfähigkeit nicht zu verlieren; er kann

*) Eine ausgezeichnete geschichtliche Darstellung der wissenschaftlichen und praktischen Arbeiten über Wolframstahl findet sich bei Nicolardot „Industrie des Métaux Secondaires et des Terres Rares" (Paris 1908) S. 52; ferner sind sehr umfangreiche Angaben hierüber vorhanden bei Mennicke „Metallurgie des Wolframs" (Berlin 1911) sowie auch bei Weiß[203]).

deswegen bei der Arbeit sehr viel stärker beansprucht werden als gewöhnlicher Stahl und findet daher Verwendung zu Schnelldrehstählen und zu anderen Werkzeugen, bei denen durch die Arbeit viel Wärme entwickelt wird. Gewisse Wolframstahlsorten dienen auch zur Herstellung stark beanspruchter Konstruktionsteile von Maschinen und für Ziehdüsen, andere finden Verwendung für die Herstellung dauerhafter Magnete.

Wegen seines hohen spezifischen Gewichts wurde Wolfram 1882 als Geschoß in Vorschlag gebracht; für diesen Zweck hat sich das Metall bei Versuchen hervorragend bewährt; doch steht seiner allgemeinen Anwendung der Preis, die unzureichende Menge und Schwierigkeit der Bearbeitung zur Zeit noch im Wege. Das russische 7,6 mm-Infanteriegeschoß besteht aus einer Wolfram-Bleilegierung von der Dichte 15[295]).

Das Wolframmetall in feinverteilter Form soll ein wertvoller Katalysator für die Ammoniaksynthese sein (Haber[268, 269])).

Von den Wolframverbindungen hat das Natriumwolframat als Beizmittel in der Färberei und ferner[29a]) zum Imprägnieren leicht brennbarer Stoffe Verwendung gefunden. Die mit Natriumwolframat getränkten Gegenstände verbrennen nämlich nicht mit Flamme, sondern verglimmen nur.

Einige Wolframate ($BaWO_4$) sind als Deckfarben zur Anwendung gekommen. Blaues Wolframoxyd (Mineralblau, blauer Karmin) und Wolframtrioxyd (Mineralgelb), sowie auch Kupfer- und Chromwolframat und besonders die farbenprächtigen Wolframbronzen werden in der Fabrikation von Buntpapier, beim Zeugdruck sowie als Malerfarben benutzt; auch in der Keramik hat man von Wolframverbindungen als Glasurfarben Gebrauch gemacht. Ferner hat man sie in der Photographie sowie zur Herstellung von Fluoreszenzschirmen benutzt*).

Die elektrische Wolfram-Glühlampe**).

Der Gedanke, einen durch den elektrischen Strom erhitzten Draht für Beleuchtungszwecke zu verwenden, ist schon recht alt. Man versuchte zuerst mit hochschmelzenden Metalldrähten (Platin) zum Ziel zu kommen, aber erst als es Edison 1878 gelungen war, einen geeigneten Faden aus Kohle herzustellen, der im luftleeren Raum elektrisch geglüht wurde, ließ sich eine technisch brauchbare Kohlenfaden-Glühlampe herstellen. Diese hat 20 Jahre lang unumschränkt geherrscht. Sie erfuhr im Laufe dieser Zeit sehr wesentliche Verbesserungen, ließ aber auch in ihrer vollkommensten Form an Lichtausbeute und Brenndauer noch viel zu wünschen übrig. Ihr erwuchs ein scharfer Wettbewerb, als Nernst 1898 einen Elektrolyt-Glühkörper aus einem Gemisch hochfeuerfester Oxyde herstellte, der eine Lichtausbeute von 0,55 Kerzen/Watt ergab (gegenüber 0,29 K/W bei der Kohlenfadenlampe) und der außerdem an freier Luft verwendet werden konnte.

Um dieselbe Zeit, vielleicht durch diese Erfindung angeregt — die nur verhältnismäßig kurze Zeit technischen Erfolg hatte —, begannen lebhafte Versuche zur Verbesserung der Glühlampe. Auer von Welsbach stellte 1898 eine Glühlampe mit Osmiumfaden her, die bis etwa 1905 fabriziert

*) Nähere Angaben hierüber findet man bei Mennicke: „Metallurgie des Wolframs", (Berlin 1911) S. 54.

**) Müller, Metalldrahtlampe, Halle, W. Knapp, 1914. Lummer, Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik, München und Berlin, R. Oldenbourg, 1918.

wurde und eine Lichtausbeute von 0,65 K/W hatte. W. v. Bolton führte 1903 das Tantal als Glühfaden ein, und die von Siemens und Halske hergestellte Tantallampe, die mit etwa 0,65 K/W normal betrieben werden konnte, hatte einen großen wirtschaftlichen Erfolg. Sie drängte die Kohlenfadenlampe in den Hintergrund, und auch die Osmiumlampe konnte neben ihr nicht zu wesentlicher Bedeutung kommen; dagegen erhielt sie ziemlich bald eine ernsthafte Konkurrenz in der Wolframlampe, der sie nach etwa 10 Jahren völlig weichen mußte.

Die Anwendung des Wolframs als Glühfaden wurde zuerst 1903 von Just und Hanamann vorgeschlagen; es dauerte eine ziemlich geraume Zeit, bis man von den ersten tastenden Versuchen zu einem technisch brauchbaren Verfahren für die Herstellung von Wolframfäden gelangt war, dann aber regten die für diesen Zweck außerordentlich günstigen Eigenschaften des Wolframs die Erfindertätigkeit mächtig an, und die Verbesserungen folgten sich sehr schnell. Heute hat die Wolframlampe alle verwandten Mitbewerber fast völlig aus dem Felde geschlagen, und es scheint, als ob sie eine dauernde Herrschaft ausüben würde.

Um diese Entwicklung zu verstehen, ist es notwendig, einen kurzen Blick auf die Theorie der Glühlampe zu werfen.

Der elektrisch erhitzte Draht der Glühlampe ist ein „Temperaturstrahler" und unterliegt als solcher den Strahlungsgesetzen, die streng nur für den „absolut schwarzen Körper" gelten. Die Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers ist nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Die Verteilung der ausgestrahlten Energie auf die einzelnen Spektralbezirke (Wellenlängen) ist unabhängig vom Material des Strahlers und wird dargestellt durch das Plancksche Strahlungsgesetz. Mit der Temperatur ändert sich diese Verteilung, und zwar so, daß der Höchstwert der Strahlungsenergie mit steigender Temperatur aus dem Gebiet langer Wellen zu immer kürzeren Wellen wandert (Wiens Verschiebungsgesetz).

Für das Auge sind nur Wellenlängen von etwa 0,4 bis 0,8 μ wahrnehmbar; die längsten von diesen erreichen beim schwarzen Strahler etwa bei 550° solche Intensität, daß sie auf das Auge wirken; bei dieser Temperatur beginnt das Glühen. Der Höchstwert der Strahlung liegt aber dann noch bei viel größeren Wellenlängen, und er erreicht das Gebiet der sichtbaren Strahlen auch noch nicht bei den höchsten künstlich zu erzielenden Temperaturen; erst bei etwa 5000° bis 6000° (Sonnentemperatur) fällt das Strahlungsmaximum auf die Wellenlänge 0,5 μ, für welche das Auge die größte Empfindlichkeit besitzt. Hieraus ergibt sich auch, daß die Lichtfarbe eines Temperaturstrahlers sich der „Farbe" (d. h. der spektralen Zusammensetzung) des Sonnenlichts um so mehr nähert, je höher die Temperatur ist; je niedriger die Temperatur, um so mehr überwiegen die roten Strahlen.

Diese Gesetze sind nun nicht ohne weiteres auf die glühenden Drähte elektrischer Glühlampen anwendbar, welche nicht „schwarze" Strahler sind, aber sie können wenigstens qualitativ auch für diese zur Führung dienen.

Der Bruchteil der Gesamtstrahlung, welcher als Licht zur Wirkung gelangt, ist bei allen künstlichen Lichtquellen nur außerordentlich gering; er beläuft sich in günstigen Fällen auf etwa 5 Proz. der aufgewandten Energie;

ihn zu vergrößern und zugleich das künstliche Licht dem Sonnenlicht immer ähnlicher zu machen, ist das Streben der Lampentechniker. Diese Ziele können bei der elektrischen Glühlampe durch Steigerung der Fadentemperatur (erhöhte Belastung) erreicht werden, die natürlich nur soweit getrieben werden kann, bis der Glühfaden durchschmilzt.

Als Glühfaden würde hiernach theoretisch am besten der am schwersten schmelzbare Stoff geeignet sein; das ist nach unseren heutigen Kenntnissen die Kohle. Praktisch liegen die Verhältnisse aber etwas anders, denn es kommt nicht nur darauf an, eine hohe Lichtausbeute zu erzielen, sondern diese muß auch hinreichend lange Zeit aufrecht erhalten werden (Nutzdauer der Lampe). Die Kohlenfäden, wie man sie bisher herstellen konnte, zeigen nun schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur große Neigung zum Zerstäuben; ob das ein reiner Verdampfungsvorgang ist oder gleichzeitig auf elektrische Ursachen zurückgeführt werden muß, kann dahingestellt bleiben, wahrscheinlich sind beide Ursachen gleichzeitig wirksam; jedenfalls bedingt die Zerstäubung, daß der Glühfaden geschwächt, seine Temperatur demnach erhöht wird, und vorzeitiges „Durchbrennen" stattfindet. Außerdem setzt sich die verdampfte Kohle innen auf der Lampenglocke fest und verschluckt viel Licht. Die Kohle nähert sich überdies einigermaßen dem Verhalten des schwarzen Körpers, zeigt also dessen Energieverteilung, während Metallfäden — ziemlich gleichmäßig — weniger schwarz, also selektiv strahlen, bei gleichem Energieaufwand also mehr Licht liefern als Kohlenfäden. Da die Zerstäubung der Metallfäden viel geringer ist als bei der Kohle, und da auch ihre Empfindlichkeit gegen Spannungsschwankungen weniger ausgesprochen ist, so erweisen sie sich dieser in dreifacher Richtung als überlegen.

In bezug auf ihr Strahlungsvermögen scheinen die für Glühlampen in Frage kommenden Metalle: Osmium, Tantal, Wolfram, ziemlich gleich zu sein, zumal da diese Eigenschaft auch erheblich von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt; es wird demnach für die Zwecke der Glühlampentechnik dasjenige Metall am geeignetsten sein, das am wenigsten zerstäubt und infolge seines hohen Schmelzpunktes die stärkste Belastung erlaubt. Dies trifft nun für das Wolfram zu, das von allen Elementen — außer Kohle — den höchsten Schmelzpunkt besitzt und gleichzeitig infolge seines großen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes gegen Spannungsschwankungen am wenigsten empfindlich ist.

Während die besten Kohlenfadenlampen bei einer Nutzbrenndauer (Abfall auf 80 Proz. des ursprünglichen Lichtes) von 500 Stunden 0,4 K/W lieferten, erreichte die Tantallampe 0,65 K/W bei 600 Stunden, die Osmiumlampe 0,7 K/W, und die Wolframlampe wird allgemein jetzt, je nach Spannung und Kerzenstärke, mit 0,9 bis 1,2 K/W betrieben und hat dabei eine Nutzbrenndauer von 1000 Stunden oder mehr.

Während das Tantal sich nach geeigneter Vorbehandlung als ein unmittelbar ziehfähiges Metall erwies, bereitete die Herstellung von Fäden für Glühlampen aus dem spröden Osmium bereits erhebliche Schwierigkeiten, und beim Wolfram bedurfte es langer Arbeit, bis es gelang, die dünnen Fäden für die Lampen geringer Kerzenstärke und hoher Spannung einwandfrei herzustellen. Nach mancherlei Irrwegen hat schließlich das „Spritzverfahren" ein recht brauchbares Produkt geliefert und der Technik gute Dienste geleistet. Nach diesem Verfahren wird ein sehr feines und leichtes, noch etwas oxydhaltiges Wolframpulver mit einem Bindemittel wie Traganthkleister oder

Nitrocellulose (Celloidin) in Amylacetat zu einer sehr steifen Paste verrieben, die durch feine Düsen unter hohem Druck zu einem Faden gespritzt wird. Dieser wird in geeigneten Längen in Wasserstoff auf etwa 1000° bis 1200° erhitzt, wobei das Bindemittel zerfällt und zum Teil entfernt wird, während der Faden einige Festigkeit und geringe elektrische Leitfähigkeit erlangt. Er wird dann in Bügelform in einem geeigneten „Formierapparat" an den Polen einer Stromquelle aufgehängt und in verdünntem Wasserstoff oder einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch den Strom auf helle Weißglut erhitzt, wobei er stark zusammensintert und seinen Kohlenstoff zum größten Teil verliert. Äußerlich ist er dann einem Metalldraht ähnlich, auch einigermaßen fest, aber immerhin noch sehr spröde. In dieser Form ist er mehrere Jahre technisch verwendet worden. Ein erheblicher Fortschritt wurde erzielt, als man erkannte, daß durch Zusatz geringer Mengen von Thoriumoxyd zum Wolfram die mechanischen Eigenschaften sehr verbessert werden*). Der mit Thoriumoxyd (etwa 2 Proz.) hergestellte gespritzte Faden ist recht biegsam (knickfest) und elastisch, bei Weißglut aber steifer als reines Wolfram; er behält diese Eigenschaften auch nach langer Glühdauer, wodurch die Bruchfestigkeit der Fäden in der Lampe sehr gesteigert worden ist.

Indem man (1916) den aus der Düse austretenden Rohfaden durch einen geeigneten Heizapparat führte und so durch Außenerhitzung „formierte", gelang es auch, biegsame Fäden aus thoriumhaltigem Wolfram in beliebiger Länge herzustellen, die gegenüber den „Bügeln" manche Vorteile bieten und dauernde technische Verwendung gefunden haben. Nach Veröffentlichungen der Julius Pintsch A.-G.[318]) besteht der in Bügelform formierte thoriumhaltige Wolframfaden aus einem oder mehreren sehr langen Kristallen, die seinen ganzen Querschnitt ausfüllen und an sich vollständig biegsam (knickfest) sind; nur an den Stellen, wo zwei dieser Kristalle zusammenstoßen (Stoßstellen), ist der Faden leicht zerbrechlich. Diese Stoßstellen sollen sich aber vermeiden lassen, wenn man den Rohfaden nicht als Bügel (also durch Erhitzung auf der ganzen Länge), sondern in der oben beschriebenen Weise fortlaufend durch plötzlich einsetzende Erhitzung von außen (auf etwa 2500°) formiert und dabei die Geschwindigkeit seiner Bewegung so regelt, daß sie der Kristallisationsgeschwindigkeit (d. h. der Umwandlung des mikrokristallinen Wolframs in das makrokristalline in der Erhitzungszone) gleich wird. Es entsteht dann ein einziger sehr langer Kristall (Kristallfaden). Über die Art der Wirkung des Thoriumoxyds bei der Entstehung der biegsamen Fäden hat man noch keine begründeten Vorstellungen.

Immerhin aber bereitete der gespritzte Faden — besonders vor den soeben erwähnten Fortschritten — infolge seiner Ungleichmäßigkeit, seines hohen Preises usw. doch so viele Schwierigkeiten, daß man bereits frühzeitig daran dachte, den für die Lampen erforderlichen Wolframdraht nach dem Ziehverfahren herzustellen. Dies ist nun in der Tat gelungen, wie in dem Abschnitt über das „dehnbare Wolfram" (S. 724ff.) ausführlich beschrieben ist, und seit etwa 1911 wird der gezogene Wolframdraht fast ausschließlich als Leuchtdraht der Wolframlampen verwendet.

Der elektrische Widerstand der Kohle ist so groß, daß auch bis zu recht hohen Spannungen ein einziger Bügel des Fadens in der Lampe ausreicht,

*) Vgl. auch v. Grotthuss-Call[266]), der eine Wolfram-Thoriumlegierung in diesen Fäden annimmt.

der unmittelbar an den Elektroden befestigt wird; bei den Metallfäden dagegen sind bereits für die normalen Spannungen so erhebliche Drahtlängen erforderlich, daß für sie ein besonderes Traggestell notwendig wird, zumal da die Metalldrähte in heißem Zustand ganz weich sind und sich unter ihrem eigenen Gewicht biegen. Man benutzt jetzt durchweg ein Gestell aus einem Glasstab, der dem Fuß der Lampe aufgesetzt ist und in zwei Verdickungen (Linsen) eine Anzahl eingeschmolzener Halter aus Molybdän, Nickel oder geeigneten Legierungen trägt. Die Halter sind am Ende mit Haken oder Ösen versehen, über oder durch welche der Leuchtdraht ausgespannt und dann mit seinen Enden an den Elektroden festgeklemmt wird.

Ebenso wie die Kohle sind auch die Metalldrähte nur in vollständig geschlossenen Glasgefäßen als Leuchtdraht zu benutzen, da sie ja an der Luft bei ihrer sehr hohen Temperatur sofort der Oxydation unterliegen würden. Die Notwendigkeit des Sauerstoffausschlusses läßt zwei Wege offen: man kann die Lampenglocke entweder luftleer pumpen oder mit einem indifferenten Gase anfüllen. Bis vor ganz kurzer Zeit ist man ausschließlich den ersten Weg gegangen, und auch heute noch sind alle normalen Lampen als Vakuumlampen hergestellt. Der luftleere Raum verhindert nämlich nicht nur die Oxydation des Leuchtdrahtes, sondern er ist auch wärmeökonomisch höchst wertvoll; er bietet den denkbar besten Schutz gegen Ableitung von Wärme aus dem Leuchtdraht, wohingegen jedes mit diesem in Berührung kommende Gas sowohl durch Leitung wie durch Konvektion erhebliche Wärmeverluste verursacht.

Trotzdem ist es Langmuir im Laboratorium der General Electric Company in den letzten Jahren gelungen, durch Anwendung von Gasen (Stickstoff oder Argon) in den Wolframlampen eine erhebliche Verbesserung der Lichtausbeute zu erzielen. Es wurde nämlich gefunden, daß die Zerstäubung des Wolframs durch die Gegenwart von Stickstoff oder Argon (bei etwa 0,6 Atm.) stark herabgesetzt wird. Man kann also den Leuchtdraht im indifferenten Gas viel höher belasten als im Vakuum, ohne daß schädliche Zerstäubung eintritt. Die Wärmeverluste, die das Gas verursacht, sind zwar erheblich, aber sie lassen sich dadurch, daß man den Faden zu einer engen Spirale aufwickelt*), einigermaßen verringern, und bei dieser Anordnung ist der durch die Temperatursteigerung erzielte Gewinn an Lichtausbeute wesentlich größer als der Verlust durch Wärmeleitung und -konvektion, so daß im ganzen bei den gasgefüllten Lampen mit Spiralfäden eine Lichtausbeute von 2 K/W zu erzielen ist; dies bedeutet gegenüber der Vakuumlampe eine Steigerung von rund 100 Proz. Allerdings läßt diese sich nur für die großen Einheiten von etwa 5000 bis 500 Kerzen erreichen, die verhältnismäßig starke Leuchtdrähte besitzen; bei schwächeren Fäden ist der Wärmeverlust im Verhältnis größer, und auch die Zerstäubung macht sich dann unangenehm bemerkbar, so daß man praktisch mit geringeren Lichtausbeuten vorlieb nehmen muß, wenn man die Nutzbrenndauer der Lampe nicht zu sehr verringern will. Immerhin baut man heute bereits nach diesem Prinzip Lampen von 50 Kerzen (bei 110 Volt), die gegenüber den Vakuumlampen eine gesteigerte Lichtausbeute und ein weißeres Licht liefern.

---

*) Es wurde von Langmuir nachgewiesen, daß ein glühender Draht in gestrecktem Zustand viel größere Wärmeverluste durch Leitung und Konvektion verursacht, als wenn derselbe Draht zu einer Spirale aufgewickelt ist.

Stellung des Wolframs im periodischen System; Wertigkeit.

Die durch das Atomgewicht 184 bestimmte Stellung des Wolframs im periodischen System in der Nebengruppe der 6. Spalte kennzeichnet die Eigenschaften des Elements und seiner Verbindungen weniger vollständig, als sonst der Fall zu sein pflegt, weil gerade um das Wolfram herum einige Lücken vorhanden sind:

V	VI	VII	VIII
Nb	Mo	—	
Sb	Te	J	
Metalle der seltenen Erden			
Ta	W	—	Os
Bi	—	—	
	U		

Entsprechend seiner Stellung ist die maximale Sättigungskapazität des Wolframs 6; in der Existenz der Perwolframate liegt kein Grund, ähnlich wie beim Chrom eine noch höhere Valenz für möglich oder wahrscheinlich zu halten.

Wolfram tritt außerdem sicher noch fünf-, vier-, drei- und zweiwertig auf.

Auf der L. Meyerschen Atomvolumenkurve findet sich das Wolfram (Atomvolumen = 9,6) dicht vor dem Minimum, das dem Maximum des Cäsiums folgt, also auf einem absteigenden Ast. Dieser Stellung entspricht die große Dichte, der sehr hohe Schmelzpunkt und seine jedenfalls geringe Dehnbarkeit. Von Interesse ist die benachbarte Stellung von Ta, W, Os, die alle drei besonders brauchbare Fäden für elektrische Glühlampen liefern.

In elektrochemischer Beziehung ist das Wolfram ziemlich unedel, wahrscheinlich weniger negativ als Mo, aber sicher negativer als U.

Vergleiche zwischen den Verbindungen des 5-, 4-, 3- und 2-wertigen Wolframs mit analogen Stoffen sind aus Mangel an Beobachtungen nur in besonderen Fällen möglich, z. B. bei den komplexen Cyaniden.

Mannigfaltige Beziehungen lassen sich dagegen zwischen den Wolframaten und den entsprechenden Salzen der anderen Glieder der sechsten Gruppe auffinden; so sind K_2WO_4, Rb_2WO_4, Cs_2WO_4 isomorph mit der großen Gruppe der Sulfate, Selenate usw.; dagegen sind die wasserfreien normalen Wolframate von Ca, Sr, Ba, Pb untereinander und mit den analogen Molybdaten isomorph, nicht aber mit den Salzen der sechsten Hauptgruppe; andererseits herrscht strenge Isomorphie zwischen $Na_3Li(WO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und dem analogen Sulfat, Chromat, Selenat, Molybdat. $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und $K_2Na_4(WO_4)_3 \cdot 14H_2O$ haben Isomorphiebeziehung nur mit Molybdaten.

In der großen Gruppe der Polywolframate sind bisher keinerlei Isomorphiefälle mit Molybdaten bekannt, während den Metawolframaten nur die von ihnen ziemlich stark abweichenden „Metamolybdate" zur Seite stehen. Vielfach findet man dagegen wieder Isomorphie zwischen den komplexen Wolframaten und Molybdaten, wie ja überhaupt die Bildung von Heteropolysäuren mit zunehmendem Molekulargewicht häufiger aufzutreten scheint.

Erwähnenswert ist schließlich noch, daß auch die Fluoroxywolframate in engeren Isomorphiebeziehungen stehen zu den Fluoroxymolybdaten, in weiteren zu der großen Gruppe der Fluoro- und Oxyfluorosalze von Si, Ti, Sn, Pb, Nb, Ta usw. Eine weitere Ähnlichkeit zwischen Mo und W zeigt sich auch in ihrer Fähigkeit zur Bildung von Sulfosalzen, die beim Uran nur angedeutet ist, beim Chrom (Cr^{VI}) ganz fehlt.

Ein eigenartiges und sonst nicht häufig vorkommendes Verhalten zeigen die verschiedenen Valenzstufen des Wolframs gegeneinander. Während im allgemeinen jedem Oxyd, jedem Chlorid ein gewisses Temperatur- und Druckgebiet zukommt, in dem es allein beständig ist und die anderen Oxydationsstufen dieses Elements verschwinden, gilt ein gleiches scheinbar nicht für das Wolfram. Dies erkennt man z. B. daran, daß sich immer mehrere Chloride oder Bromide nebeneinander bilden, die nur schwierig durch fraktionierte Sublimation oder Destillation getrennt werden können; das zeigt sich z. B. auch bei der Reduktion von WO_3 durch Wasserstoff, die ohne merkliche Grenzen über blaues Oxyd zum braunen Oxyd und von da zum Metall führt. Einen anderen Ausdruck hierfür findet man in der Tatsache, auf die W. Biltz[195]) zuerst aufmerksam gemacht hat, daß nämlich die Dissoziationswärmen der verschiedenen Oxyde alle annähernd gleich sind*); ähnliches muß auch für die Halogenverbindungen gelten.

Analytisches.

Handelsübliche Wolframpräparate, Erze, Wolframstähle und andere Legierungen sind es, die dem Analytiker vorgelegt werden.

Nachweis. Für die ganze analytische Behandlung wolframhaltiger Stoffe kommt nur das Verhalten des Wolframtrioxydes, der beständigsten Oxydationsstufe, in Betracht, weil diese sich bei allen vorbereitenden Arbeiten (Auflösen, Aufschließen) stets bildet.

Die in allen Mineralsäuren — mit Ausnahme von HF und H_3PO_4 — fast unlösliche gelbe Wolframsäure H_2WO_4 verrät sich meist sehr schnell, da sie aus wässerigen Lösungen — also auch bei Anwendung alkalischer Aufschlußmittel — schon durch Zusatz von Säuren gefällt wird oder bei Behandlung des Untersuchungsmaterials mit Säuren sich abscheidet und durch ihre Löslichkeit in Alkalilauge erkannt werden kann. Zu beachten ist jedoch, daß Wolframate sich in Alkali- und Ammoniumsulfid lösen; wenn man daher mit Alkalisulfid aufgeschlossen hat, so bleibt Wolfram (als Sulfowolframat) in Lösung und fällt dann (unvollständig) durch Säuren als braunes WS_3 aus**), zusammen mit Sn, As, Sb und Mo; auch in diesem Falle wird sich beim Behandeln der Sulfide mit oxydierenden Säuren WO_3 abscheiden. Zur Identifizierung der Wolframsäure dient ihre Löslichkeit in Alkalien, die Blaufärbung durch Reduktionsmittel, sowie die übrigen Ionenreaktionen von WO_4''. Hierbei ist zu beachten, daß viele dieser Reaktionen, z. B. die Fällbarkeit durch starke Säuren, in Gegenwart komplexbildender Stoffe — H_3PO_4, Oxalsäure, Weinsäure — ausbleiben. In Gegenwart von Molybdänsäure ist auch Wolframsäure in beträchtlichen Mengen (kolloidal) in Säuren löslich (s. S. 569); in solchen und ähnlichen sauren Flüssigkeiten läßt sich Wolfram durch den mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entstehenden schwarzblauen Niederschlag er-

*) Siehe unter Wolframwolframat, S. 821.
**) Weinsäure verhindert die Fällung.

kennen (natürlich dürfen keine Oxydationsmittel vorhanden sein). Über den Nachweis von Wolfram in Erzen vgl. [307]).

Zum mikrochemischen Nachweis von Wolframsäure soll Urotropin geeignet sein[319]).

Bestimmung. Die geeignetste Form zur Wägung des Wolframs ist WO_3, das auch bei hoher Temperatur nicht flüchtig ist. Aus löslichen oder durch Säure zersetzlichen Wolframaten scheidet man $WO_3 \cdot aq$ unmittelbar durch Erhitzen mit Säuren ab, wobei es zweckmäßig ist, den Niederschlag mit der Säure trocken zu dampfen und auf 130° zu erhitzen, um WO_3 vollständig unlöslich zu machen. Man kann andererseits aber auch Wolframsäure aus ihren Lösungen durch $Hg^{\cdot\cdot}$ sowie nach v. Knorre[193a]) durch salzsaures Benzidin oder Tolidin, durch α-Naphthylamin und Cinchonin[202a]), durch Cumidin und andere aromatische Amine[257]) abscheiden und dann nach Verglühen der Niederschläge zur Wägung bringen; doch sind Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der genannten organischen Fällungsmittel ausgesprochen worden. Nach Gutbier und Weise[279]) läßt sich Wolframsäure in essigsaurer Lösung durch Nitron quantitativ abscheiden.

Zuverlässige maßanalytische oder elektrolytische Verfahren zur Bestimmung von Wolframsäure sind nicht bekannt.

Ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren ist von Travers[335]) vorgeschlagen worden.

Die Trennung der Wolframsäure von den Metallen kann vielfach auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Säuren durchgeführt werden; dies gilt besonders für Alkali- und Erdalkalimetalle. Von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe gelingt die Scheidung durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, indem man die ursprünglich neutrale oder alkalische Lösung mit soviel Weinsäure versetzt, daß beim Ansäuern keine Abscheidung von WO_3 stattfindet. Dies Verfahren gibt insbesondere bei der Trennung von Wolfram und Molybdän zuverlässige Werte; ob auch die Scheidung dieser beiden Elemente mit Hilfe von salzsaurer Zinnchlorürlösung[297]) in allen Fällen brauchbar ist, läßt sich noch nicht sagen.

Die Flüchtigkeit von WO_3 im HCl-Strom bei etwa 400° läßt sich vielfach zu Trennungen ausnutzen, insbesondere auch zur Isolierung von SiO_2, das man andererseits durch Verflüchtigung mit HF von WO_3 scheiden kann. Die Trennung der Phosphorsäure und Arsensäure von Wolfram erfolgt in ammoniakalischer Lösung mit $Mg^{\cdot\cdot}$; Arsen kann aber neben Wolfram auch vorteilhaft durch Destillation mit starker Salzsäure unter Zusatz von Kupferchlorür und Phosphorsäure ermittelt werden[258]).

Ein Arbeitsgang für die Bestimmung der Verunreinigungen von Wolfram und Wolframpräparaten ist von Arnold[278]) beschrieben worden.

Verbindungen des zweiwertigen Wolframs.

Unsere Kenntnisse vom zweiwertigen Wolfram beschränken sich auf einige feste Halogenverbindungen. Das Oxyd, seine Sauerstoffsalze sowie Salzlösungen dieser Oxydationsstufe sind noch nicht untersucht.

Wolframdichlorid WCl_2 erhielt zuerst Roscoe[52]) durch mäßiges Erhitzen von WCl_4 (Temp. ?) im Kohlendioxydstrom, sowie durch Reduktion von WCl_6 mit Wasserstoff, wobei zur Vermeidung der Bildung von Metall die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden darf. WCl_2 ist eine lockere,

graue, nicht krisallisierte Masse, die nicht luftbeständig ist. In Wasser löst sich ein geringer Teil mit brauner Farbe; der größte Teil oxydiert sich unter Wasserstoffentwicklung und zerfällt dann in braunes Oxyd und HCl. Auch das feste Salz zeigt erhebliches Reduktionsvermögen[52]), z. B. wird aus ammoniakalischer Silberlösung Ag abgeschieden, was auch für die anderen Salze gilt.

Ob dies WCl_2 ein Analogon des durch seine merkwürdigen Eigenschaften ausgezeichneten Molybdändichlorids (S. 508) ist, läßt sich aus Roscoes Beschreibung nicht erkennen; Andeutungen zur Beurteilung dieser Frage gibt eine Untersuchung von Hill[331]), dem es gelungen ist, ein saures Chlorid $W_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4{,}5H_2O$ aufzufinden, das mit der komplexen Molybdänverbindung $Mo_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ eine gewisse Ähnlichkeit zeigt.

Wenn man nämlich WCl_6 (15 g) mit der für die Reduktion bis zu WCl_2 berechneten Menge von 3 proz. Natriumamalgam (also 115 g) unter Kühlung mischt, das Gemisch in einem luftleeren Glasrohr zuerst schwach, dann bis zur dunklen Rotglut erhitzt und die Masse mit verdünnter Salzsäure auszieht, so erhält man neben einem grauen Niederschlag ein rotbraunes Filtrat. Wird dies stark eingekocht, so kristallisiert Natriumchlorid, und nach dessen Entfernung scheiden sich gelbe Nadeln der genannten Verbindung in unreinem Zustand aus. Man wäscht sie mit konzentrierter Salzsäure, trocknet und zieht sie mit einem Gemisch von Äther mit 5 Proz. Äthylalkahol aus, destilliert das Lösungsmittel ab, löst den gelben amorphen Rückstand in konzentrierter Salzsäure und erhält dann beim Eindampfen die reine Verbindung $W_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4{,}5H_2O$ in gelben Nadeln. Diese zersetzen sich allmählich unter Bildung einer zitronengelben, in Wasser unlöslichen, amorphen Masse, die aber durch Salzsäure wieder in die ursprüngliche Verbindung überführbar ist. Die Nadeln lösen sich in Alkohol, Aceton, Eisessig und alkoholhaltigem Äther; sie lösen sich auch in Wasser, doch wird diese Lösung alsbald hydrolysiert, indem ein gelber, später schwarzer Niederschlag auftritt. Warme Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Bildung von WO_3; Kaliumhydroxyd liefert zuerst eine klare gelbe Lösung, die bald tief braun wird und dann mit schwachen Säuren einen schwarzen gelatinösen Niederschlag gibt.

Der Beweis, daß die gelben Nadeln sich von W ableiten, ließ sich durch Titration der frischen alkalischen Lösung mit Jod erbringen. Dagegen gelang es nicht, zu zeigen, daß hier — ähnlich wie bei der entsprechenden Molybdänverbindung — ein Teil des Chlors komplex gebunden ist: die alkalische Lösung der gelben Nadeln enthält vielmehr alles Chlor in dissoziierter Form. Liegt also ursprünglich — wie Hill annimmt — ein chlorhaltiger Komplex vor, so zerfällt er jedenfalls sehr schnell.

Die gelbe alkalische Lösung färbt sich — wie erwähnt — alsbald tief braun, wird dann aber an der Luft langsam wieder heller; diese Farbänderungen sind durch Oxydation zu W^{III} und W^{IV} bedingt, wie sich durch Titration mit Jod zeigen ließ. — Aus der Mutterlauge von $W_3Cl_6 \cdot HCl \cdot 4{,}5H_2O$ entstehen bei Sättigung mit HCl dunkelbraune glänzende Nadeln, deren Zusammensetzung nicht bestimmt ist.

Wolframdibromid WBr_2 erhielt Roscoe[52]) durch Reduktion von WBr_5 (im Bade von geschmolzenem Zinkchlorid) mit Wasserstoff; ein Teil des WBr_5, sowie Oxybromid (infolge Luftzutrittes gebildet) und Brom destillieren ab, und WBr_2 hinterbleibt als blauschwarzer Rückstand; es verhält sich wie das analoge Chlorid.

Wolframdijodid WJ_2 ensteht beim Überleiten von Joddampf über rotglühendes — aus WO_3 mit Wasserstoff reduziertes — Wolfram*) (Riche[28]), Roscoe[52])). In größerer Menge erhält man es nach Defacqz[142]), indem man in einem Glasrohr aus Wolfram und Chlor bei dunkler Rotglut ein Sublimat von WCl_6 erzeugt, das Chlor durch CO_2 vertreibt und dann das Sublimat auf 400° bis 450° in einem trockenen Jodwasserstoffstrom erhitzt. Zuerst scheidet sich viel Jod ab; die verbleibende braune Masse wird mit Schwefelkohlenstoff von Jod befreit, mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet. — Erhitzt man unter 400°, so bleiben erhebliche Chlormengen zurück; oberhalb 450° geht Jod fort und es hinterbleibt Metall.

WJ_2 ist ein braunes, amorphes, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver von der Dichte $d_{18°} = 6{,}9$; unschmelzbar und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft entstehen Jod und WO_3; in Wasserstoff tritt oberhalb 500° Reduktion ein, analog wirkt Jodwasserstoff; CO_2 gibt oberhalb 500° braunes WO_2; Chlor gibt bei 250° WCl_2, Brom bei 350° WBr_2; bei höherer Temperatur wird mehr Halogen aufgenommen. Wasser wirkt in der Kälte sehr langsam ein, schneller beim Kochen; Wasserdampf liefert blaues Oxyd. Chlor- und Fluorwasserstoffsäure greifen WJ_2 nur langsam an; durch HNO_3, H_2SO_4 sowie wässerige und geschmolzene Alkalien tritt vollständige Zerstörung ein (Defacqz[142])). Es wird mit grüner Farbe von wässerigen Alkalirhodanidlösungen aufgenommen (Rosenheim und Dehn[290, 291]).

Die Verbindungen von W mit N, C usw., in denen vielleicht zweiwertiges Wolfram anzunehmen ist, werden weiter unten (S. 842 ff.) in Zusammenhang mit den anderen Nitriden, Carbiden usw. behandelt.

Verbindungen des dreiwertigen Wolframs.

Über die Existenz von Verbindungen des dreiwertigen Wolframs erhielt man die ersten sicheren Angaben aus Versuchen Bernhardi-Grissons[206]), der bei erschöpfender elektrolytischer Reduktion flußsaurer oder wässerig-alkoholischer Wolframsäure-Lösungen rotviolette Flüssigkeiten erhielt, die nach ihrem Verhalten gegen Kaliumpermanganat und ammoniakalische Silberlösung W^{III} enthalten mußten und langsam wieder in die braunen Lösungen von W^{IV} übergingen. Später hat dann Olsson[252]) die rein chemische Reduktion der Wolframsäure zu dreiwertigem Wolfram sehr glücklich durchgeführt und eine Reihe von Doppelchloriden dieser Verbindungsstufe isoliert, die deren Charakter einigermaßen erkennen läßt.

Die Doppelchloride des dreiwertigen Wolframs. Daß es Bernhardi-Grisson nicht gelungen war, aus den durch kathodische Reduktion erhaltenen W^{III}-Lösungen feste Verbindungen abzuscheiden, scheint durch deren geringe Konzentration bedingt; der bessere Erfolg Olssons[252]) kann auf die Auffindung eines Verfahrens zur Gewinnung einigermaßen konzentrierter Wolframsäurelösungen zurückgeführt werden, sowie auf die Anwendung von Zinn als Reduktionsmittel.

Für die Bereitung des Kalium-Wolframchlorides $K_3W_2Cl_9$ wird die zur Reduktion geeignete Wolframsäurelösung folgendermaßen hergestellt (Olsson[274]); die ältere Arbeitsvorschrift[252]) gibt schlechtere Ausbeute): In

*) Nebenbei entstehen grünliche Schuppen eines Oxyjodids.

einer heißen konzentrierten Lösung von 15 g Kaliumcarbonat werden 20 g $WO_3 \cdot H_2O$ gelöst, die filtrierte Flüssigkeit auf 35 ccm verdünnt und hiervon etwa 17,5 ccm in 250 ccm siedende rauchende Salzsäure in kleinen Teilen schnell eingegossen; dann kühlt man die Flüssigkeit auf 0° ab, läßt einige Stunden stehen, filtriert vom auskristallisierten Kaliumchlorid durch Asbest ab — bei richtigem Arbeiten fällt kein $WO_3 \cdot H_2O$ aus — und erhält so eine fast 4proz. Wolframsäurelösung, die aber kein Metawolframat enthält, da sich beim Verdünnen Wolframsäure abscheidet; es scheint eine übersättigte Lösung vorzuliegen. Zur Reduktion werden 500 ccm dieser Lösung mit 50 g geraspeltem Zinn in einem Kolben mit Bunsenventil zuerst bei Zimmertemperatur behandelt. Die Flüssigkeit wird hellblau, dann dunkler und nach 20 bis 25 Minuten intensiv rotviolett; man erwärmt sie nun im Wasserbad auf 40° bis 45°, worauf nach 30 Min. die Farbe zuerst blutrot, dann gelbrot wird und die Abscheidung kleiner gelbgrüner Kristalle beginnt. Nachdem die Erwärmung noch 60 Min. fortgesetzt ist, entfernt man das Zinn durch Schlämmen, kühlt das Reaktionsgemisch mit Eis und Kochsalz, sättigt es mit Chlorwasserstoffgas und läßt zwei Tage stehen. Die Kristalle (Ausbeute etwa 50 Proz.) werden abfiltriert, mit Salzsäure und Alkohol gewaschen und in einem Strom von Kohlendioxyd getrocknet. Zur Reinigung können die Kristalle in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Chlorwasserstoffgas wieder gefällt werden, oder aber man löst sie in luftfreiem Wasser und behandelt die Lösung mit festem Kaliumrhodanid, wobei Aussalzung des Wolfram-Kaliumchlorids stattfindet.

Eine andere Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes, die ebenso gute Ausbeute liefert, geben Rosenheim und Dehn[290, 291]: 1 kg rauchende Salzsäure wird unter Durchleiten von Chlorwasserstoff auf 100° erhitzt und mit einer Aufschlämmung von 50 g K_2WO_4 in 15 ccm Wasser versetzt; das Salz löst sich alsbald vollständig auf, dann kühlt man schnell auf 60° und setzt 25 g gekörntes Zinn zu; nach eineinhalb Stunden ist die Flüssigkeit tiefgrün geworden; sie wird filtriert und wie oben weiter behandelt.

Ganz ähnlich kann das Ammoniumsalz $(NH_4)_3W_2Cl_9$ dargestellt werden, während die entsprechenden Rubidium-, Cäsium-, Thallosalze durch Doppelzersetzung in schwach salzsaurer Lösung zu erhalten sind. Sie müssen nach Auswaschen mit Äther in Kohlendioxyd getrocknet und am besten auch in diesem aufbewahrt werden.

Die Doppelchloride haben durchweg die Zusammensetzung $R_3W_2Cl_9$; sie bilden Kristallpulver, die — ausgenommen das Thalliumsalz — aus gelbgrünen, hexagonalen Tafeln bestehen; sie sind nach dem Trocknen ziemlich beständig, zersetzen sich aber an feuchter Luft. Das Thalliumsalz ist ein rotbraunes, nach dem Trocknen rotgelbes Kristallpulver. Das Ammoniumsalz ist in Wasser gut löslich; die Löslichkeit der anderen Salze nimmt in der Reihe K, Rb, Cs, Tl sehr erheblich ab, so daß das letzte praktisch unlöslich ist. In konzentrierter Salzsäure sind die Salze unlöslich, in verdünnter heißer Salzsäure ist sogar das Thalliumsalz gut löslich; auch von ganz verdünnter Natronlauge werden sie gelöst und ebenso — mit roter Farbe — von Pyridin. Dagegen lösen Alkohol, Äther und andere organische Stoffe nicht. Hiernach lassen sich diese Verbindungen aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren, am besten durch Aussalzen mit geeigneten Kationen. Die konzentrierten Lösungen der Wolfram-Doppelchloride sind grün gefärbt; beim Verdünnen werden sie gelbgrün; sie zeigen keine charakteristischen Absorptionstreifen, sondern zweiseitige dif-

fuse Absorption; der nicht absorbierte Teil des Spektrums liegt, je nach der Konzentration, zwischen $\lambda = 700$ und $\lambda = 520$ bis 490 $\mu\mu$.

An der Luft unterliegen die Lösungen bei Zimmertemperatur unter gleichzeitiger Hydrolyse der Oxydation, wobei die Farbe von gelb über grün in farblos übergeht. Beim Kochen nehmen die Lösungen einen Stich ins Rote an, und gleichzeitig wird ein schleimiges rotes oder rotbraunes Wolframhydroxyd abgeschieden, das bei längerem Kochen körnig und schwarzbraun wird (Oxydation?). Die kalten verdünnten Lösungen werden von wenig Alkalihydroxyd oder -carbonat nicht gefällt (in Übereinstimmung mit der Löslichkeit der Doppelchloride in verdünntem Natriumhydroxyd); in stärkerer Konzentration gibt Alkalihydroxyd einen roten bis rotbraunen Niederschlag, der sich im Überschuß nicht löst. Ammoniak gibt beim Kochen ebenfalls eine rote Fällung, die im Überschuß etwas mit roter Farbe löslich ist (vgl. das Verhalten von Pyridin). Die Lösungen der Wolframdoppelchloride werden von CNS' nicht gefällt; sie färben sich aber in Gegenwart von HCNS — langsam in der Kälte, schnell in der Wärme — tiefrot; beim Schütteln dieser Flüssigkeiten mit Äther färbt dieser sich braun und hinterläßt beim Verdunsten ein rotes Öl, das in Gegenwart von Wasser oxydiert und hydrolysiert wird. Über die Einwirkung von Kaliumcyanid siehe S. 758.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen — $R_3W_2Cl_9$ — ist recht auffällig, und es scheint, als ob es sich um stark komplexe Stoffe handelt; in mancher Beziehung wird man bei ihnen an die Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns erinnert.

Verbindungen des vierwertigen Wolframs.

Die auf trockenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen dieser Wertigkeitsstufe (WCl_4, WJ_4) gehen durch Wasser in braunes Oxyd (WO_2) über, das man zwar wieder in Säuren lösen kann, aber ohne daß es bisher gelungen wäre, aus diesen Lösungen wiederum Salze von W^{IV} zu isolieren. Auch auf rein chemischem Wege (mit Zink, Zinn) oder durch elektrolytische Reduktion chlor- oder fluorwasserstoffsaurer Lösungen von WO_3 sind braune, braunrote oder rotviolette Lösungen zu erhalten, in denen nach oxydimetrischen Bestimmungen W^{IV} vorhanden ist; sie sind verhältnismäßig recht beständig (an der Luft oxydieren sie sich erst nach Tagen) und geben mit Ammoniak ein braunes Hydroxyd von W^{IV}; andere Reaktionen des Ions $W^{\cdots\cdot}$ sind nicht bekannt. Feste Verbindungen sind aus den Lösungen meist nicht zu isolieren gewesen[206]). Nur in einem Falle konnte Olsson ein kristallisiertes Doppelchlorid erhalten. Die Verbindungen von W^{IV} scheiden aus ammoniakalischen Silberlösungen Metall ab: $W^{IV} + 2Ag \rightarrow W^{V} + 2Ag$. Wenn nach diesen Erfahrungen die Herstellung der einfachen Salze des vierwertigen Wolframs aus wässerigen Lösungen auch infolge starker Neigung zur Hydrolyse Schwierigkeiten macht, so scheint ihre Existenzmöglichkeit doch erwiesen, und es kann deswegen nicht überraschen, daß eine Reihe von neuerdings aufgefundenen komplexen Cyaniden des W , die den Komplexcyaniden des Mo^{IV} völlig analog sind, sich als recht stabile Verbindungen erwiesen haben.

Das Sulfid WS_2 muß nach seiner Zusammensetzung unter W^{IV} aufgeführt werden; sonstige Beziehungen zu den beschriebenen Verbindungen fehlen.

Wolframtetrachlorid WCl_4 wurde unrein zuerst von Riche[28]) erhalten. Bei der Destillation von Wolframhexachlorid in Wasserstoff (oberhalb 350°) tritt Reduktion zu Pentachlorid und Tetrachlorid (auch zu Dichlorid) ein; WCl_5 verflüchtigt sich, WCl_4 bleibt — noch unrein — zurück; zur Reinigung erhitzt man es im Schwefelsäurebad in Wasserstoff oder Kohlendioxyd; die verflüchtigten Chloride werden zurückgegossen und der Vorgang wiederholt, um etwa entstandenes WCl_2 in WCl_4 überzuführen. Natürlich spielt die Temperaturregulierung eine wichtige Rolle, um nach Möglichkeit zu geringe oder zu weitgehende Reduktion zu vermeiden (Roscoe[52])).

WCl_4 ist eine lockere, graubraune, kristalline Masse, die weder schmilzt noch sublimiert, sondern bei stärkerem Erhitzen in WCl_5 und WCl_2 zerfällt. Wasserstoff reduziert es je nach der Temperatur zu WCl_2 oder zu (pyrophorischem) Metall. Es ist hygroskopisch; mit Wasser entsteht braunes Oxyd neben einer grünlich braunen Lösung, die nach und nach noch dasselbe Oxyd abscheidet[52]). Mit Schwefelstickstoff vereinigt WCl_4 sich zu $WCl_4 \cdot N_4S_4$, braunen, schnell zersetzbaren Kristallen[174]).

Ein Doppelsalz, das dem WCl_4 jedenfalls nahesteht, ist von Olsson[252]) dargestellt worden; wenn man eine salzsaure Wolframsäurelösung, wie sie zur Darstellung der Doppelchloride des W^{III} dient (S. 755), mit Zinn in der Kälte reduziert, jedoch nur solange, wie noch die rotviolette Färbung der Flüssigkeit vorhanden ist, dann filtriert, einige Stunden Chlorwasserstoffgas einleitet und in der Kälte stehen läßt, so erhält man ein dunkelgrünes Kristallpulver, das aus gut ausgebildeten quadratischen Tafeln besteht, die im durchfallenden Licht schön rot oder rotbraun erscheinen. Dies Salz ist nach der Analyse ein basisches Wolfram-Kaliumchlorid $K_2W(OH)Cl_5$, das als Abkömmling von W^{IV} durch seinen Reduktionswert gegen Kaliumpermanganat gekennzeichnet ist. Es scheint an trockener Luft etwas weniger beständig zu sein als die Doppelchloride von W^{III}; an feuchter Luft tritt rasch Oxydation ein, in Wasser löst es sich mit rotvioletter Farbe; die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen, ihr Durchlässigkeitsgebiet liegt zwischen $\lambda = 730$ und $\lambda = 610\ \mu\mu$. Sie wird rasch unter gleichzeitiger Hydrolyse oxydiert; von Alkalihydroxyden wird sie gefällt, und die entstehenden, im Überschuß des Fällungsmittels unlöslichen Niederschläge oxydieren sich schnell zu Wolframsäurehydrat[252]).

Wolframtetrajodid WJ_4 stellte Defacqz[142]) dar durch zweistündiges Erhitzen von kristallisiertem Wolframhexachlorid mit flüssigem Jodwasserstoff in geschlossenem Rohr auf 100° bis 110°. Nach Abdunsten der Gase erhitzt man den festen Rückstand im Vakuum auf 50° bis 60°, bis alles freie Jod entfernt ist.

WJ_4 ist eine schwarze, kristalline Masse von der Dichte $d_{18°} = 5{,}2$; löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform; unschmelzbar und nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen. Wasserstoff reduziert es leicht zu Metall; Chlor substituiert Jod bei gewöhnlicher Temperatur, Brom erst bei etwa 100°. Wasser löst das Jodid nicht, sondern zersetzt es in braunes Oxyd, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme.

Cyanide von W^{IV}.

Das anomale Verhalten der komplexen Molybdäncyanide gegen Oxydationsmittel (s. S. 530) ließ es erwünscht erscheinen, den analogen Verbindungstypus beim Wolfram herzustellen; dies gelang Rosenheim und Dehn[272, 290, 291]), und

es zeigte sich in der Tat eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den beiden Verbindungsreihen. Gleichzeitig und völlig unabhängig stieß Olsson[273, 274]) im Anschluß an seine Untersuchung über die Doppelchloride des dreiwertigen Wolframs auf die komplexen Cyanide von W^{IV}, die er recht eingehend untersuchte, wobei sich eine fast völlige Übereinstimmung zwischen seinen Beobachtungen und denen von Rosenheim und Dehn ergab; nur in einem Punkte ist noch eine Meinungsverschiedenheit vorhanden, die weiter unten besprochen wird.

Für die Darstellung der komplexen Cyanide des vierwertigen Wolframs $R_4[W(CN)_8] \cdot aq$ gingen Rosenheim und Dehn von einer elektrolytisch bis W^{III} reduzierten stark salzsauren Wolframsäurelösung aus. Da sich Wolframsäure in Salzsäure nur wenig löst, benutzen sie eine salzsaure Lösung der 12-Wolframsäure-Kieselsäure*) (20 g $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ auf 100 ccm HCl von der Dichte 1,19), die mit einer Quecksilberkathode bei 0,05 Amp./qcm reduziert wird, bis sie über blau—hellgrün—braun die gelbgrüne Färbung von W^{III} angenommen hat. Diese, an WO_3 etwa 10proz. Lösung wird vorsichtig mit Alkali fast neutralisiert, dann mit 20 bis 25 g festem Kaliumcyanid versetzt und eingeengt. Es scheidet sich Kaliumchlorid ab, aber aus der braungelben Flüssigkeit ist eine Kristallisation des Kalium-Wolframcyanides nicht zu erreichen. Wenn man sie aber mit Cadmiumsalz und Essigsäure behandelt, so entsteht ein schmutziggelber, in Wasser und Säuren fast unlöslicher Niederschlag (unreines Cadmium-Wolframcyanid), der mit Ammoniak eine klare Lösung gibt, aus welcher nach Sättigen mit Ammoniakgas in der Kälte ein 3-Ammin-Cadmium-Wolframcyanid $[Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ auskristallisiert. Dies kann durch sehr verdünnte Schwefelsäure in das reine, wenig lösliche Cadmium-Wolframcyanid übergeführt werden, aus dem sich durch Kaliumcarbonat das entsprechende Kaliumsalz gewinnen läßt.

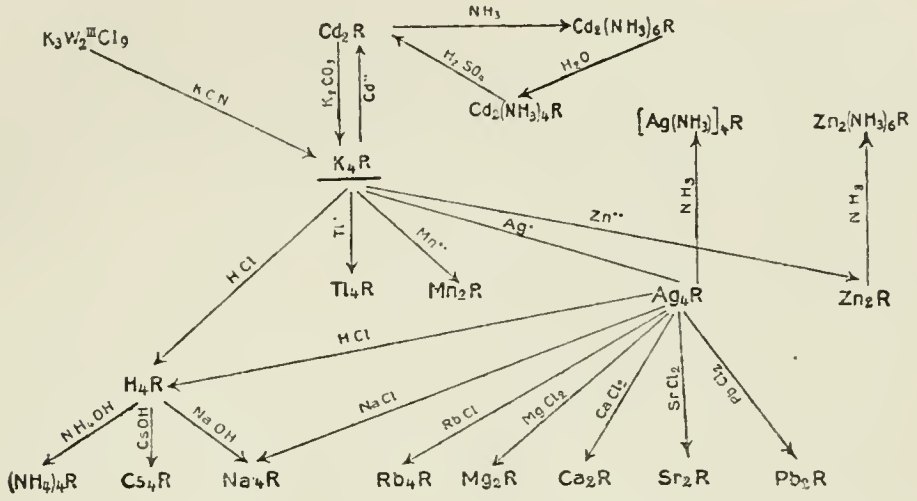
Ein anderes, besonders von Olsson[273, 274]) verwendetes Verfahren benutzt als Ausgangsstoff das $K_3W_2Cl_9$. Von diesem werden 20 g in 150 ccm ausgekochtem kalten Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade mit 65 g Kaliumcyanidpulver in Teilen langsam versetzt, wobei die grüne Farbe der Lösung in rot übergeht. Man dampft ein, bis sich die Hauptmenge des Kaliumchlorids abgeschieden hat, saugt dies ab, verdünnt die Lösung auf 130 bis 135 ccm, versetzt sie noch warm mit 20 bis 25 ccm 95proz. Alkohol und kühlt dann im Kältegemisch, wobei sich das Kaliumsalz in hellgelben, glänzenden Kristallschuppen absetzt. Es wird gereinigt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, sowie durch Umkristallisieren aus etwa 16proz. Kaliumcyanidlösung.

Ein weiterer Ausgangsstoff für die Darstellung der komplexen Cyanide ist die Pyridinverbindung des Wolframoxyrhodanides $W^V(OH)_2(CNS)_3$, die nach Rosenheim und Dehn[291]) mit einer wässrigen Kaliumcyanidlösung zuerst eine blaue Flüssigkeit liefert, welche beim Erwärmen tiefgelb wird und dann $[W^{IV}(CN)_8]''''$ enthält, das als Cadmiumsalz, wie oben beschrieben, abgeschieden werden kann.

Aus dem Kalium-Wolframcyanid kann durch Doppelzersetzung eine Reihe weiterer wenig löslicher Salze sowie die freie Säure gewonnen werden; diese sowie das Silbersalz dienen dann als Ausgangsstoffe für die leichtlöslichen Salze. Die Beziehungen der verschiedenen Verbindungen ergeben

*) Der geringe Gehalt an SiO_2 stört nicht.

sich übersichtlich aus der folgenden Anordnung, in der $R = [W(CN)_8]$ ist, während die neben den Pfeilen stehenden Stoffe die Reagentien bedeuten, die die Umwandlung im Sinne der Pfeilrichtung bewirken. Die Übersicht zeigt nur die tatsächlich zur Herstellung der einzelnen Salze eingeschlagenen Wege, neben denen offensichtlich noch verschiedene andere Möglichkeiten vorhanden sind.



Die Doppelcyanide des vierwertigen Wolframs $R_4[W^{IV}(CN)_8]$ sind als Salze einer starken Komplexsäure $H_4[W^{IV}CN)_8]$ zu betrachten, die auch in freier Form darstellbar ist. Sie erweisen sich bis in feinste Einzelheiten als Analoga der Molybdänverbindungen $R_4[Mo^{IV}(CN)_8]$. Soweit sie löslich sind, kristallisieren sie in gelben, meist doppeltbrechenden Kristallen; die wenig löslichen Salze bilden kristallinische und amorphe Niederschläge. Bei einigen von ihnen — insbesondere dem Cadmium- und Thalliumsalz — geht die gelbe Farbe im Sonnenlicht ohne Gewichtsänderung in rot über, doch kehrt die ursprüngliche Farbe beim Erhitzen zurück.

An der Luft sind diese Verbindungen sehr beständig, nur Natriumsalz und freie Säure zerfließen an feuchter Luft. Die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden, des Magnesiums, einiger Metallammine und ebenso die freie Säure sind in Wasser leicht löslich; weniger löslich ist das Thalliumsalz; unlöslich sind die Salze von Cadmium, Mangan, Zink, Silber, sowie Eisen, Quecksilber, Kupfer, Kobalt und Nickel. In organischen Lösungsmitteln sind alle diese Stoffe unlöslich, nur die freie Säure löst sich in Alkohol. Die unlöslichen Salze der Wolframcyanidcyanwasserstoffsäure, deren Metalle zur Bildung von Metallammminen befähigt sind, lösen sich in konzentriertem Ammoniak; aus diesen Lösungen sind vielfach die Metallamminsalze von $[W^{IV}(CN)_8]''''$ kristallisiert zu erhalten, z. B. bei $Ag^{·}$, $Zn^{··}$, $Cd^{··}$, $Ni^{··}$, $Cu^{··}$. Die Lösungen der Salze von $[W(CN)_8]''''$ sind gelb, bei stärkerer Konzentration auch zum Teil rot. Sie reagieren neutral und sind durchweg sehr beständig; nur die Lösungen von Ammonium-, Calcium- und Strontiumsalz neigen zur Zersetzung. Verdünnte Säuren und Alkalien beeinflussen die Lösungen nicht; heiße verdünnte Salpetersäure bewirkt geringe Oxydation; heiße konzentrierte Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzen den Wolfram-Cyankomplex völlig unter Bildung von WO_3.

Der Komplexcharakter von $[W(CN)_8]''''$ kommt sehr deutlich darin zum Ausdruck, daß dies Anion bei allen Umsetzungsreaktionen unverändert bleibt; so läßt sich z. B. das Silbersalz mit vielen Chloridlösungen nach dem Schema

$$Ag_4[W^{IV}(CN)_8] + 4\,RCl \rightarrow 4\,AgCl + R_4[W(CN)_8]$$

umsetzen, während andererseits das Ion $[W(CN)_8]''''$ zahlreiche charakteristische Fällungsreaktionen gibt; so entstehen z. B. mit $Ag^{\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ gelbe bis gelbweiße, je nach ihrer Löslichkeit feinkristallinische bis amorphe Niederschläge; $Cu^{\cdot\cdot}$ fällt blauviolett, $Co^{\cdot\cdot}$ rot bis rotbraun, $Ni^{\cdot\cdot}$ grün. Ein Teil dieser Niederschläge ist, wie bereits erwähnt, in Ammoniak löslich; $Sn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ fällen nicht.

In schwefelsaurer Lösung wird das Ion $[W^{IV}(CN)_8]''''$ von Kaliumpermanganat zu dem ziemlich unbeständigen Ion $[W^{V}(CN)_8]'''$ oxydiert (Olsson[273, 274]); aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet es Silber ab.

Ihrer Zusammensetzung nach ist die Säure $H_4[W^{IV}(CN)_8]$ von W^{IV} abzuleiten; hiergegen schien aber zuerst das Verhalten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zu sprechen, da hierbei auf 1 W nur $^1/_2$ O aufgenommen wird, während für den Übergang $W^{IV} \rightarrow W^{VI}$, der nach allen früheren Erfahrungen mit dieser Reaktion anzunehmen war, für 1 W auch 1 O verbraucht werden mußte. Die soeben erwähnte Bildung von $[W^{V}(CN)_8]'''$ hat diesen scheinbaren Widerspruch in sehr schöner Weise aufgeklärt, und gleichzeitig konnte Olsson zeigen, daß bei längerer Behandlung von $K_4[W^{IV}(CN)_8]$ mit ammoniakalischer Silberlösung (unter Druck bei 140°) eine Silbermenge abgeschieden wird, die fast genau der Reaktion $W^{IV} + 2\,Ag^{\cdot} \rightarrow W^{VI} + 2\,Ag$ entspricht. Es wäre demnach die Gegenwart von W^{IV} in $H_4[W(CN)_8]$ nach allen Richtungen gesichert. Neuerdings haben aber Rosenheim und Dehn[290, 291]) gefunden, daß sowohl bei der Behandlung von $K_4[W(CN)_8]$ wie von $K_4[Mo(CN)_8]$ mit ammoniakalischer Silberlösung erheblich weniger Ag abgeschieden wird, als dem Übergang W^{IV} in W^{VI} entspricht, aber mehr als für $W^{V} \rightarrow W^{VI}$ notwendig wäre. Da sie alle naheliegenden Fehlerquellen ausgeschlossen haben, so erscheint es ihnen noch zweifelhaft, ob man $H_4[W(CN)_8]$ als Abkömmling von W^{IV} betrachten darf, und sie glauben, daß in diesen Fällen besondere, sonst nicht zu findende Valenzverhältnisse auftreten. Möglicherweise verläuft jedoch die Reaktion der komplexen Cyanide mit ammoniakalischer Silberlösung aus bisher noch unbekannten Gründen nicht normal und wird durch Nebenreaktionen beeinflußt.

Wolframcyanid-Cyanwasserstoffsäure $H_4[W(CN)_8] \cdot 6\,H_2O$ erhielten Rosenheim und Dehn[290, 291]) durch Behandlung einer konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes mit rauchender Salzsäure, Ausziehen der auskristallisierten kaliumchloridhaltigen Kristalle mit Alkohol und Fällen mit Äther als kristallinisch erstarrendes Öl; das Rohprodukt wird durch Lösung in Wasser und Zusatz von Chlorwasserstoff gereinigt. Olsson[274]) zersetzte das Silbersalz mit Salzsäure und sättigte die klare Lösung mit Chlorwasserstoff. Die Säure bildet gelbe Kristallnadeln, die an feuchter Luft zerfließen und über Schwefelsäure 4 bis 5 Mole Wasser verlieren; oberhalb 60° tritt Zersetzung ein.

Das Natriumsalz $Na_4[W(CN)_8] \cdot 2{,}5\,H_2O$ erhielt Olsson[274]) aus dem Silbersalz durch Natriumchlorid oder aus freier Säure und dem Hydroxyd in kleinen gelben Kristallen, die zerfließlich und sehr leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz $K_4[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ bildet hellgelbe, mikroskopische Prismen oder größere, gelbrote Kristalle; es verliert bei 115° 2 Mole Wasser. 10 ccm Wasser lösen bei 18° 13 bis 14 g des Salzes (Olsson[274])). Das äquivalente elektrische Leitvermögen λ hat bei 25° nach Rosenheim und Dehn[291]) folgende Werte:

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$l/^1/_4\, K_4W(CN)_8$
$\lambda_{25^0} =$	118,8	130,0	140,6	149,5	159,8	165,8	rez. Ohm.

Diese Zahlen sind den beim analogen Molybdänsalz ermittelten fast gleich.

Das Rubidiumsalz $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 3H_2O$ erhielt Olsson[274]) aus dem Silbersalz durch Rubidiumchlorid; kleine, hellgelbe Kristalle, weniger löslich als das Kaliumsalz; verliert sein Wasser bei 110°.

Das Cäsiumsalz $Cs_4[W(CN)_8]$ stellte Olsson durch Neutralisation der freien Säure mit Cs_2CO_3 dar; hellgelbe, wasserfreie, leichtlösliche Kristalle.

Das Ammoniumsalz $(NH_4)_4[W(CN)_8]$ erhielt Olsson aus freier Säure und Ammoniak in großen, glänzenden Kristallschuppen, wasserfrei, leicht löslich; oberhalb 60° beginnt Zersetzung; auch die Lösung neigt zur Zersetzung. Aus der freien Säure erhält man auch durch organische Basen leicht entsprechende Salze.

Das Magnesiumsalz $Mg_2[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$ wird wie das Rubidiumsalz dargestellt; es bildet kleine, sehr leicht lösliche Kristalle, deren Lösungen sich beim Erhitzen zersetzen[274]).

Das Calciumsalz $Ca_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$ wird nach Olsson aus dem Silbersalz und Calciumchlorid erhalten; das Wasser geht bei 115° fort; sehr leicht löslich. Das trockene Salz ist beständig; die wässerige Lösung scheidet einen weißen Niederschlag ab, Erwärmung beschleunigt die Zersetzung.

Das Strontiumsalz $Sr_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$ oder $9H_2O$ entsteht wie das Calciumsalz in hellgelben, sehr leicht löslichen Tafeln. Der Wassergehalt beträgt bald 8, bald 9 Mole. Die Lösung ist weniger beständig als die des Calciumsalzes[274]).

Das Zinksalz $Zn_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$ erhielt Olsson durch Doppelzersetzung des Kaliumsalzes mit $Zn^{\cdot\cdot}$ als feinkristallinischen Niederschlag, der sich unter der Lauge langsam in dünne, lange Tafeln verwandelt; es verliert das Wasser vollständig bei 130°; in Wasser und Säuren ist es unlöslich. Es gibt mit heißem Ammoniak eine Lösung, aus der beim Abkühlen $[Zn(NH_3)_3]_2[W(CN)_8]$ kristallisiert, das schnell an der Luft alles Ammoniak verliert.

Cadmiumsalz $Cd_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$. Darstellung nach Rosenheim und Dehn siehe oben; Olsson erhielt dies Salz durch doppelte Umsetzung. Der hellgelbe Kristallniederschlag (Prismen) verliert bei 125° nur 7 Mole Wasser, wird am Sonnenlicht rot, beim Erwärmen wieder gelb. Sehr wenig in Wasser, besser in Salzsäure löslich. Aus der gelben Lösung in heißem Ammoniak scheidet sich beim Abkühlen $[Cd(NH_3)_3]_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ ab, das an der Luft unter Ammoniakverlust in $[Cd(NH_3)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ übergeht; dieses wird durch Ammoniakgas wieder in das ammoniakreichere Salz übergeführt. Die Amminverbindung geht durch sehr verdünnte Schwefelsäure leicht in das einfache Cadmiumsalz über.

Das Mangansalz $Mn_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$ erhielt Olsson aus dem Kaliumsalz durch $Mn^{\cdot\cdot}$ in länglichen hellgelben Tafeln, die in Wasser und Säuren völlig unlöslich sind. Es verliert bei 130° nur 7 Mole Wasser; bei 140° beginnt Zersetzung.

Das Bleisalz $Pb_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$ stellte Olsson aus Silbersalz und $PbCl_2$ dar. Nach Überschichten der Lösung mit Alkohol schieden sich glänzende, gelbe Kristallnadeln ab, die bei 115° ihr Wasser verlieren; in Wasser ist es löslich, die Lösung zersetzt sich.

Das Thalliumsalz $Tl_4[W(CN)_8]$ erhielten Rosenheim und Dehn sowie Olsson aus Kaliumsalz und $Tl^{\cdot}$ in langen hellgelben Nadeln, die im Sonnenlicht gelbrot werden; wenig in kaltem, besser in warmem Wasser löslich.

Das Silbersalz $Ag_4[W(CN)_8]$ entsteht nach Olsson durch Doppelzersetzung des Kaliumsalzes mit $Ag^{\cdot}$ als hellgelbes, amorphes Pulver, das im Sonnenlicht zersetzt wird; ganz unlöslich in Wasser und Säuren; leicht umsetzbar mit Chloriden. Aus der gelben Lösung in heißem, konzentriertem Ammoniak erhält man einen feinkristallinischen Niederschlag von $[Ag(NH_3)]_4 \cdot [W(CN)_8]$. Dies ist in Ammoniakatmosphäre und vor Licht geschützt beständig, wird am Licht gelbrot und verliert an der Luft Ammoniak, ebenso mit Wasser oder Säuren.

Wolframdioxyd (braunes Wolframoxyd) WO_2 bildet sich durch Zersetzung von WCl_4 und WJ_4 mit Wasser sowie durch Reduktion von Wolframtrioxyd und Wolframaten.

Darstellung. a) Auf trockenem Wege: 1. WO_3 wird bei beginnender Glühtemperatur mit Wasserstoff reduziert; ist die Temperatur zu niedrig, so entsteht nur blaues Oxyd, ist sie zu hoch und die Versuchsdauer zu lang, so bildet sich Metall*). Das so erhaltene Oxyd muß in Wasserstoff abkühlen, da es sonst an der Luft sich leicht oxydiert (Berzelius[6]), Riche[28])). 2. Beim Glühen eines Gemisches von neutralem Kaliumwolframat und Ammoniumchlorid entsteht WO_2, das nach Auslaugen ein fast schwarzes Pulver bildet (stickstoffhaltig?) (Wöhler[7])). 3. WO_3 wird mit Kohle im Tiegel auf Rotglut erhitzt (Bucholz[5])). Dies Produkt ist nach Angaben eines Patentes der Westinghouse Metal Filament Lamp Co.[178]) nicht einheitlich; dagegen soll man ein technisch brauchbares WO_2 erhalten, wenn man WO_3 mit Glycerin oder Äthylenglykol und Wasser mischt, trocknet und das Gemisch dann unter Luftausschluß glüht. 4. Lithiumparawolframat wird bei einer Temperatur, die fast an Glasschmelzhitze heranreicht, $^3/_4$ Stunden in Wasserstoff reduziert, worauf die braune Masse nach Auswaschen mit HCl, Lithiumhydroxydlösung und Wasser kristallisiertes WO_2 hinterläßt (Hallopeau[124])).

b) Auf nassem Wege: 1. Bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von WO_3 und Zink entsteht nach Wöhler[7]) WO_2 in kupferroten Blättchen. Nach Riche[28]) ist jedoch diese Reduktion nicht vollständig, und er reduziert deswegen eine Alkaliwolframatlösung mit Zink und Salzsäure, wobei die Lösung erst blau, dann braun wird und WO_2 abscheidet**); der Niederschlag muß mit luftfreiem Wasser gewaschen und in Wasserstoff getrocknet werden. 2. WCl_4 und WJ_4 geben bei Behandlung mit Wasser WO_2 (Roscoe[52]), Defacqz[142])). 3. Aus elektrolytisch bis W^{IV} oder W^{III} reduzierten Lösungen von WO_3 in HCl oder HF (s. S. 754) erhielt Bernhardi-Grisson[206]) ein braunes Hydroxyd von W^{IV}.

Eigenschaften von Wolframdioxyd. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Stoffe verhalten sich durchaus nicht gleichartig, wobei zu berücksichtigen ist, daß die aus Lösungen gewonnenen wahrscheinlich Wasser enthalten.

Das nach a) 1 und 3 dargestellte WO_2 ist ein braunes Pulver, das vielfach auch Metallglanz zeigt, wenn die benutzte Wolframsäure kristallisiert

*) Nähere Erklärung hierfür siehe S. 743.

**) Nach v. d. Pfordten[73]) entsteht in sehr stark salzsaurer Lösung durch Zink nur eine rotbraune Lösung von Dioxyd.

war; durch Druck gibt es einen kupferroten Strich. Das nach Hallopeau dargestellte WO_2 ist ein braunes Pulver mit Kupferreflexen, das aus sehr kleinen, undurchsichtigen (regulär oktaedrischen) Kristallen besteht. Weitere abweichende Färbungen sind bereits oben angegeben. Die Dichte von WO_2 ist nach Karsten 12,11.

Das kristallisierte WO_2 ist luftbeständig, desgleichen das mit H_2 dargestellte, wenn es hinreichend lange unter Wasserstoff gestanden hat; sogleich nach der Bereitung — aber schon kalt — verbrennt es an der Luft, doch trifft dies wohl nur zu, wenn die Reduktionstemperatur sehr niedrig war. Auch die auf nassem Wege erhaltenen Oxyde nehmen — solange sie feucht sind — ohne weiteres Sauerstoff auf; dies tun auch die anderen alle beim Erwärmen. Wasserstoff reduziert natürlich zu Metall*), Ammoniakgas liefert bei mäßigem Glühen stickstoff- und wasserstoffhaltige Produkte, bei hoher Temperatur Metall (Wöhler). Bei etwa 500° gibt WO_2 nach Sabatier und Senderens[116]) mit N_2O und NO blaues Wolframoxyd (W_2O_5), mit NO_2 daneben auch WO_3; mit Chlor entsteht WO_2Cl_2 (Roscoe[52])). Das amorphe Dioxyd wird von HCl und H_2SO_4 mit roter Farbe gelöst; die Flüssigkeit oxydiert sich langsam unter Entfärbung (Riche[28])). Das kristallisierte Oxyd greifen HCl und H_2SO_4 nicht an; HNO_3 führt es in WO_3 über. Ähnliche Unterschiede zeigen sich gegen Alkalien; während amorphes Oxyd sich mit Wasserstoffentwicklung unter Wolframatbildung löst, wird das kristallisierte auch von konzentrierten Alkalilösungen nicht angegriffen[28, 124, 131]).

Nach Bernhardi-Grisson[206]) ist das braune Hydroxyd in NaOH, H_2SO_4, Essigsäure unlöslich, in konzentrierter Salzsäure mit olivengrüner Farbe (Gemisch von W^{IV} und W^{V}) löslich, doch oxydiert sich die Lösung bald unter Blaufärbung (W^{V}); Oxalsäure löst mit brauner Farbe.

Das starke Reduktionsvermögen von WO_2 zeigt sich auch darin, daß es $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot}$ reduziert und aus ammoniakalischen Silberlösungen Metall fällt (Smith und Shinn[104])).

Wolframdisulfid WS_2 bildet sich aus sehr verschiedenen Wolframverbindungen und schwefelhaltigen Stoffen bei hohen Temperaturen, wobei allerdings für vollständigen Ausschluß von Luft Sorge getragen werden muß. Wolframmetall vereinigt sich unmittelbar mit Schwefel bei starkem Erhitzen zu WS_2 (v. Borck[21])); dies entsteht auch durch Erhitzen von WS_3 für sich (Berzelius[6])) oder mit KCN und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser[26]); $(NH_4)_2WS_4$ liefert in der Hitze gleichfalls WS_2 in porösen Pseudomorphosen[77]). Dasselbe Produkt bildet sich bei starkem Glühen von WO_3 mit viel HgS[6, 21]) oder von WO_3 (auch unter Zusatz von Kohle) in H_2S, Schwefel- oder Schwefelkohlenstoffdampf[6, 28]) oder zusammen mit $Na_2S_2O_3$[167]); schließlich erhält man es durch Erhitzen von WCl_6 in Schwefelwasserstoff auf 400° bis 500°[142]).

Ein ausgiebiges Darstellungsverfahren rührt von Riche her[28]) und wurde von Defacqz[142]) vervollkommnet: Man schmilzt ein inniges Gemisch von 138 Teilen Kaliumcarbonat, 464 Teilen Wolframtrioxyd, 538 Teilen Schwefel in einem Tontiegel im Perrotschen Ofen zuerst bei dunkler Rotglut bis zur Beendigung der Reaktion, dann bei höherer Temperatur bis zum

*) Vgl. hierzu die Messungen von Wöhler und Prager[333]) über das Gleichgewicht der Reaktion $W + 2H_2O \rightleftarrows WO_2 + 2H_2O$, S. 743.

ruhigen Fluß ($^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden); die erkaltete Masse wird mit kaltem und heißem Wasser ausgezogen. (Riche hatte zuerst Kaliumparawolframat bereitet und dies mit Schwefel geschmolzen.)

Wolframdisulfid ist ein grauschwarzes, weiches Pulver mit blauen Reflexen, das aus kleinen, graphitähnlichen Kristallen besteht; es färbt ab. Seine Dichte ist $d_{10^0} = 7{,}5$; in Wasser ist es unlöslich. Unter Luftabschluß kann der Schwefel erst bei sehr hoher Temperatur (langes Erhitzen im Moissanofen) entfernt werden, wobei Metall entsteht; auch in Wasserstoff erfolgt die Reduktion glatt erst zwischen 800° und 900°, wobei ein schwefelärmeres Produkt nicht erhalten wird. An der Luft verbrennt WS_2 leicht zu WO_3. WS_2 wird von Fluor bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Fluorid übergeführt, von Chlor bei 400° in WCl_6 verwandelt, von Brom aber erst bei 700° angegriffen. Gasförmige oder gelöste Halogenwasserstoffe wirken auf WS_2 nicht ein; durch Wasserdampf wird es oberhalb Rotglut oxydiert. Königswasser oxydiert schwierig, HF—HNO_3-Gemisch löst sehr leicht. Alle geschmolzenen Alkalien zerstören WS_2 leicht vollständig.

Wolframdiselenid WSe_2 entsteht nach Ülsmann[33]) beim Erhitzen von WSe_3 als graue Substanz.

Verbindungen des fünfwertigen Wolframs.

Außer zwei gut charakterisierten Halogenverbindungen dieser Oxydationsstufe, Chlorid und Bromid, kennt man noch Doppelsalze eines Oxychlorides, des Oxyrhodanides und des Oxalates, sowie komplexe Cyanide. Die Verbindungen des dreiwertigen Restes $(W^VO)^{III}$ werden als Wolframylsalze bezeichnet.

Eine Lösung, die, nach oxydimetrischer Bestimmung, ausschließlich W^V enthält, erhielt Bernhardi-Grisson[206]) durch elektrolytische Reduktion von stark salzsauren alkoholisch-wässerigen Lösungen von Wolframtrioxyd. Diese Lösung von W^V ist rein hellgrün gefärbt und oxydiert sich schnell unter Abscheidung einer blauen Oxydhaut; sie wird auch durch Wasser unter Abscheidung eines blauen Oxydes zersetzt; mit Ammoniak gibt sie einen hellbraunen, sehr voluminösen Niederschlag, der sich schnell oxydiert und wohl als Hydroxyd des fünfwertigen Wolframs zu betrachten ist, während das blaue Oxyd aus den Halogenverbindungen — analog den übrigen blauen Wolframoxyden und den blauen Molybdänoxyden — als Wolframat von W^V angesehen werden muß.

Sehr auffällig ist es, daß nach Bernhardi-Grisson die Lösungen des fünfwertigen Wolframs viel größere Neigung zur Oxydation zeigen als die des vierwertigen.

Alle Verbindungen von W^V scheiden aus ammoniakalischer Silberlösung Silber ab: $W^V + Ag \cdot \rightarrow W^{VI} + Ag$; diese Reaktion scheint aber vielen Störungen ausgesetzt zu sein.

Wolframpentachlorid WCl_5 wurde zuerst von Blomstrand[35]) genau charakterisiert. Zu seiner Darstellung erhitzte er vorsichtig WCl_6 mehrfach in Wasserstoff. Roscoe[52]) destillierte WCl_6 in Wasserstoff, wobei der zuerst dunkelbraune Dampf hellgrünlichgelb wird und sich dann zu schwarzen Tropfen oder glänzend schwarzen Kristallen verdichtet. Bei geringem Überhitzen des Dampfes — über den Siedepunkt von WCl_6 — bilden sich auch niedere nichtflüchtige Chloride; man destilliert drei- bis viermal in Wasserstoff, bis

diese fest zurückbleiben, sodann nochmals in CO_2. In untergeordneter Menge entsteht WCl_5 bei verschiedenen Verfahren zur Darstellung der Chloride von W^{VI}.

Wolframpentachlorid bildet lange, glänzend schwarze Nadeln mit grünem Pulver[52]); es schmilzt nach Blomstrand[35]) bei 244°, nach Roscoe[52]) bei 248°, beim Erstarren scheint Unterkühlung einzutreten. Der Siedepunkt liegt bei 275,6° (Roscoe); daß es — wie Blomstrand angibt — schwieriger flüchtig sein soll als WCl_6, ist nach Lage der Siedepunkte unwahrscheinlich. Der Dampf ist grünlichgelb. Die Dampfdichten (bezogen auf $H_2 = 1$) fand Roscoe[52]) bei 350° (Quecksilberdampf) 179,9—175,6, bei 440° (Schwefeldampf) 186,4—186,5—185,7; die Zahlen stimmen mit der theoretischen Dampfdichte (180,7) überein; das scheinbare Ansteigen mit der Temperatur ist wohl zufällig. WCl_5 ist sehr hygroskopisch; mit viel Wasser gibt es eine olivengrüne Lösung, während ein größerer Teil gleichzeitig in blaues Oxyd und HCl zerfällt. Schwefelkohlenstoff löst es in geringer Menge mit tiefblauer Farbe; Alkohol löst gelb, CCl_4 braun, s. unten[147]). In Sauerstoff verbrennt WCl_5 schnell zu braunrotem Dampf von $WOCl_4$.

Über Eigenschaften der salzsauren Lösung s. S. 764.

Die gelbe alkoholische Lösung gibt mit S_2Cl_2 nach Kalischer[147]) bräunliche Nadeln, die sich sehr leicht zersetzten und nicht analysiert werden konnten. WCl_5 löst sich auch in vielen organischen Stoffen mit gelblicher Farbe, und aus einer Anzahl dieser Lösungen scheiden sich Kristalle ab (z. B. mit Alkohol, Äther, Benzaldehyd, Zimtaldehyd), die wohl Molekularverbindungen sind, sich an der Luft aber sofort zersetzen[147]).

Nahe verwandt mit diesen Stoffen dürfte eine Verbindung $WCl_2(OC_2H_5)_3$ sein, die Fischer und Roderburg[248]) zuerst bei der elektrolytischen Reduktion einer rein alkoholischen Lösung von WCl_6 mit Diaphragma erhielten und die Fischer und Michiels[253]) näher untersuchten. Sie kristallisiert in hellgrünen, metallisch glänzenden Blättchen, ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich aber in Alkohol mit olivengrüner Farbe; beim Erwärmen zersetzt sich diese Lösung, die den elektrischen Strom kaum leitet. Ihr Molargewicht — nach der Gefriermethode in Benzol bestimmt — ist 728,5, was dem doppelten Formelgewicht entspricht.

Doppelsalze von $WOCl_3$, Chlorowolframite. Kalischers Versuche[147]) zur Darstellung eines Oxychlorides von W^V hatten keinen Erfolg; später hat dann Olsson-Collenberg[334]) einen Weg gefunden, die Doppelsalze des noch unbekannten $WOCl_3$ — die Chlorowolframite — darzustellen.

Wenn man Alkaliwolframat in einer konzentrierten Alkalioxalat-Oxalsäurelösung auflöst, diese Flüssigkeit mit Zinn reduziert und dann mit Alkohol behandelt, so erhält man ein rotes Kristallpulver, das ein unreines Doppeloxalat von W^V darstellt. (Genauere Angaben über dessen Bereitung siehe S. 769). Dies rohe Doppeloxalat gibt mit viel Salzsäure (6 ccm konzentrierter HCl auf 1 g) eine tiefblaue Lösung, aus der man durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder durch Zusatz von Alkalichloriden die Wolfram-Alkalioxychloride (Chlorowolframite) kristallisiert ausfällen kann. Weitere Vertreter dieser Reihe sind durch Doppelzersetzung des Ammoniumsalzes zu erhalten.

Es ist Olsson-Collenberg[334]) gelungen, zwei Typen der Wolframyldoppelchloride aufzufinden:

I. R_2WOCl_5 II. $RWOCl_4$.

Die Verbindungen der ersten Reihe sind feinkristallinisch und schön grün gefärbt; die wasserfreien Salze des zweiten Typus bilden größere, glänzend braune Kristalle, während die wasserhaltigen feinkristallin und grünstichig blau sind; ihr Wasser ist sehr fest gebunden.

An trockener Luft sind die Wolframyldoppelchloride meist recht beständig, bei 60° bis 70° aber zersetzen sie sich unter Oxydation. Von viel Wasser werden die gut löslichen Verbindungen vollständig zersetzt; dabei scheidet sich entweder sofort rotbraunes Hydroxyd ab oder es entsteht zuerst eine braune Lösung, die dann später Hydroxyd fallen läßt; das gesamte Chlor verbleibt in Lösung. Die sehr wenig löslichen Verbindungen werden — unter Bildung eines blauen Hydrolysenproduktes — nur unvollständig hydrolysiert. An feuchter Luft erleiden diese Salze gleichzeitig Oxydation und Hydrolyse, wobei sie sich dunkelblau färben.

In konzentrierter Salzsäure sind die Wolframyldoppelchloride löslich; die Löslichkeit nimmt stark ab in der Reihe NH_4—Rb—Cs. Die stark salzsauren Lösungen sind tiefblau, gegen Luft beständig und können in CO_2 ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden. Beim Verdünnen der salzsauren Lösungen tritt Hydrolyse ein; sie färben sich grün, grüngelb, braungelb; dann scheiden sich blaue oder braune Hydrolysenprodukte ab. Je weniger Salzsäure die Lösungen enthalten, um so schneller werden sie an der Luft oxydiert. In 35proz. Schwefelsäure lösen sich die Wolframyldoppelchloride blauviolett; beim Verdünnen färbt sich die Lösung braungelb, und es treten dunkelblaue Niederschläge auf. In Äther und ähnlichen organischen Flüssigkeiten lösen sich diese Stoffe nicht, z. T. aber in Methyl- und Äthylalkohol; doch zersetzen sich diese braungelben bis dunkelgrünen Lösungen bald, besonders schnell bei Zusatz von Wasser.

Mit Alkalien und Ammoniak liefern die Wolframylchloride ein braunes Hydroxyd von nicht konstanter Zusammensetzung; alle Oxydationsmittel führen sie in Verbindungen von W^{VI} über; Kaliumrhodanid löst sie mit tiefroter Farbe und Kaliumcyanid führt sie in komplexe Cyanide $R_4[W(CN)_8]$ über. Auch von Alkalioxalatlösungen werden die Wolframylchloride gelöst; mit steigendem Gehalt an Alkalioxalat ändert sich die Farbe von blau über gelbrot in tiefrot — die Farbe der Wolframyl-Alkalioxalate.

Zur Bestimmung der Wertigkeit des Wolframs in diesen Doppelchloriden eignet sich die Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung nicht; dagegen zeigt die Titration mit $KMnO_4$ oder mit Jod eindeutig, daß in ihnen W^V enthalten ist.

Die Konstitution der Wolframyldoppelchloride kann durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$\text{I.}\quad \left[W\begin{matrix}O\\Cl_5\end{matrix}\right]R_2 \qquad\qquad \text{II.}\quad \left[\begin{matrix}O\\W\,Cl_4\\H_2O\end{matrix}\right]R$$

doch kann man sie auch als Salze chlorierter „wolframiger Säuren" betrachten.

I. Verbindungen vom Typus $(WOCl_5)R^I_2$.

Kaliumsalz $(WOCl_5)K_2 \cdot 2(?)H_2O$ aus der Lösung von Kalium-Wolframyloxalat in Salzsäure durch Einleiten von HCl-Gas.

Rubidiumsalz $(WOCl_5)Rb_2$.

Cäsiumsalz $(WOCl_5)Cs_2$, in konzentrierter HCl fast, in Alkohol völlig unlöslich.

Ammoniumsalz $(WOCl_5)(NH_4)_2$ wird aus rohem Ammonium-Wolframyloxalat (S. 770) durch Behandeln mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in Salzsäure dargestellt, löslich in Salzsäure und Alkoholen.

Aniliniumsalz $(WOCl_5)(C_6H_5NH_3)_2$ aus der salzsauren Lösung von Kalium-Wolframyloxalat nach Auskristallisieren von KCl und $K_2C_2O_4$ durch Aniliniumchlorid zu erhalten; gewöhnlich grün, wird unter bestimmten Umständen auch in einer blaugrauen Form erhalten.

II. Verbindungen vom Typus $(WOCl_4)R^1$.

Pyridiniumsalz $(WOCl_4)(C_5H_5NH)$ wird aus der salzsauren Lösung von $(WOCl_5)(NH_4)_2$ durch Pyridiniumchlorid erhalten; dunkelbraune quadratische Tafeln, wenig beständig, wenig löslich in Salzsäure, stark in Alkoholen. Auch die Salze von Chinolin, Tetraäthylammonium und Tetrapropylammonium wurden dargestellt.

Wolframpentabromid WBr_5 wurde zuerst von v. Borck[21]) dargestellt, allerdings nicht rein; Riche[28]) beschrieb es als Hexabromid, und erst Blomstrand[35]) konnte seine wahre Natur feststellen.

Zur Darstellung dieses Stoffes leitet man Bromdampf, am besten im Kohlendioxydstrom, über auf Rotglut erhitztes Wolfram, wobei natürlich jede Spur Feuchtigkeit und Luft zu vermeiden ist[21, 28, 52]). (Vgl. hierzu die Darstellung von WBr_6, S. 782.) Defacqz[142]) erhielt leicht WBr_5 durch Erhitzen von WCl_6 in vollkommen trockenem Bromwasserstoff auf etwa 300°.

WBr_5 bildet dunkelbraune Kristallnadeln*), die langsam Zersetzung erleiden; es schmilzt bei 276° (korr.) und zeigt geringe Unterkühlung; es siedet bei 333°, doch tritt bei der Destillation ein teilweiser Zerfall in niedere Bromide und Brom ein; der Dampf ist dunkelbraun. Es ist sehr hygroskopisch; Dampf und Wasser bewirken schnellen Zerfall unter Abscheidung von blauem Oxyd (Roscoe[52])). In vielen organischen Flüssigkeiten löst es sich, z. B. in CCl_4, CCl_3H, CBr_3H, Alkohol, Äther, doch geben schon Spuren von Feuchtigkeit darin Trübungen infolge Zersetzung. Wasserstoff reduziert bei 350° zu WBr_2, bei höherer Temperatur zu Metall; mit Sauerstoff entsteht WO_2Br_2 und WO_3; Chlor gibt nahe beim Schmelzpunkt WCl_6; S und P liefern Sulfid und Phosphid. Eine 40proz. HF löst in der Kälte völlig zu farbloser Flüssigkeit, konzentrierte HCl gibt blaue Lösung, die beim Verdünnen blaues Oxyd abscheidet; Jodwasserstoffgas gibt bei 400° WJ_2. Konzentrierte HNO_3 oxydiert, konzentrierte H_2SO_4 wirkt nicht ein, verdünnte scheidet Oxyd ab. Alkalische Lösungen oder Schmelzen reagieren sehr heftig.

Wolframpentacyanid ist bisher nicht erhalten worden; dagegen hat man durch Olssons Untersuchungen[273]), die Rosenheim und Dehn[290, 291]) bestätigen konnten, seine sehr interessanten Komplexverbindungen, die Salze einer Wolframcyanwasserstoffsäure $H_3W^V(CN)_8$ kennen gelernt.

Wird eine Lösung des gelben $K_4[W^{IV}(CN)_8]$ (s. S. 760) mit Kaliumpermanganat titriert, so wird sie farblos, wenn auf 1 W genau $^1/_2$ O aufgenommen ist; eine weitere Oxydation durch Permanganat findet nicht statt. Wenn nun die oxydierte Lösung mit Silbernitratlösung (auf 5 g $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ 6 g $AgNO_3$) versetzt wird, so bildet sich ein schwerer roter Niederschlag,

*) Farnkrautähnlich (Defacqz).

der bei Behandlung mit konzentrierter Kaliumchloridlösung (1,5 g KCl) neben AgCl eine farblose Flüssigkeit liefert, aus der sich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade*) kleine hellgelbe Kristalle abscheiden, die das Kalium-Wolframcyanid $K_3[W^V(CN)_8] \cdot 2{,}5H_2O$ darstellen. Sie sind — vor Tageslicht geschützt — an trockener und feuchter Luft ziemlich beständig; im Sonnenlicht tritt Zersetzung ein. Sie lösen sich leicht in Wasser und können daraus umkristallisiert werden. Die konzentrierte wässerige Lösung ist gelb, die verdünnte ist farblos; sie reagiert neutral gegen Lackmus und wird im Sonnenlicht unter Rückbildung der Komplexcyanide von W^{IV} zersetzt. Die Lösungen sind gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig, werden aber von konzentrierter Salpetersäure unter Abscheidung von Wolframsäure völlig zersetzt; von Kaliumpermanganat werden sie — wie schon die Darstellung des Salzes zeigt — nicht oxydiert**), dagegen scheiden sie aus ammoniakalischer Silberlösung für 1 W $^1/_2$ Ag ab, was dem Übergang von W^V in W^{VI} entspricht***). Lösungen von $K_3W^V(CN)_8$ geben mit $Cu^{\cdot\cdot}$ einen grünen, mit $Ag^{\cdot}$ einen roten Niederschlag, werden aber von $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ nicht gefällt (charakteristische Unterschiede gegen $K_4[W^{IV}(CN)_8]$). Mit Kaliumchlorid erhält man aus $K_3W^V(CN)_8$ ein Additionsprodukt $K_3W(CN)_8 \cdot KCl \cdot 5H_2O$ in dünnen roten Prismen, die bei Verlust des Kristallwassers hellgelb werden (Olsson[273]).

Es ist gelungen, aus dem oben erwähnten roten Silbersalz durch Umsetzung mit Chloriden die folgenden Salze des Anions $[W^V(CN)_8]'''$ darzustellen: $Na_3W(CN)_8 \cdot 4H_2O$, $Rb_3W(CN)_8 \cdot 2H_2O$, $Cs_3W(CN)_8 \cdot 2H_2O$, $Sr_3[W(CN)_8]_2 \cdot 11H_2O$, $Ba_3[W(CN)_8]_2 \cdot 10H_2O$; von diesen fehlt noch eine nähere Beschreibung.

Die freie Wolframcyanwasserstoffsäure $H_3[W^V(CN)_8] \cdot 6H_2O$ erhält man nach Olsson[273]), wenn das Silbersalz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die entstehende schwach gelbe Lösung unter starker Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt wird; es scheiden sich dann rote Kristallnadeln einer Additionsverbindung mit HCl ab, die beim Trocknen orangegelb werden, indem sie unter Verlust von HCl in $H_3W(CN)_8 \cdot 6H_2O$ übergehen. Über Schwefelsäure färbt sich die Säure unter Verlust von Wasser rotbraun; an feuchter Luft und im Tageslicht zersetzt sie sich, indem sie zu einer blauvioletten Flüssigkeit zerfließt.

Die Wolframcyanidcyanwasserstoffsäure und ihre Salze sind nicht nur bemerkenswert als eine charakteristische Verbindungsreihe des fünfwertigen Wolframs, sondern auch deswegen, weil ihre Entstehung bei der Oxydation von $K_4[W^{IV}(CN)_8]$ mit Kaliumpermanganat die scheinbare Anomalie bei dieser Reaktion befriedigend aufgeklärt hat (s. S. 760).

Wolframpentarhodanid konnte noch nicht dargestellt werden. WCl_5 löst sich in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure mit dunkelgrüner Farbe; in dieser Lösung erzeugt Pyridiniumrhodanid ölige, langsam fest werdende, grüne Niederschläge, deren Analyse auf eine Verbindung

$$WO_2(CNS) \cdot 2(C_5H_5N \cdot HCNS)$$

*) Alle diese Arbeiten müssen unter Ausschluß des Tageslichts ausgeführt werden.

**) Auffälligerweise werden aber Lösungen von W^{III}, die mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzt sind, durch Kaliumpermanganat ohne weiteres zu W^{VI} oxydiert.

***) Rosenheim und Dehn[290, 291]) fanden auch bei dieser Reaktion — ebenso wie bei $R_4[W^{IV}(CN)_8]$ — eine geringere Silberabscheidung, als der Umwandlung von W^V in W^{VI} entspricht.

schließen ließ (Kalischer[147]). Dieselbe oder eine sehr nahe verwandte Verbindung erhielten Rosenheim und Dehn[290, 291]), als sie 10 g Natriumparawolframat und 25 g Natriumrhodanid in 200 ccm Wasser lösten, mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure (von der Dichte 1,12) in Teilen versetzten und zu der zuerst bräunlichroten, dann gelbgrünen Flüssigkeit kleine Mengen Pyridin hinzufügten. Es fällt ein dunkelgrünes Öl aus, das zu einer dunkelgrünen Kristallmasse erstarrt. Diese wird auch erhalten, wenn man WJ_2 in Alkalirhodanidlösungen auflöst, ansäuert und mit Pyridin versetzt. Rosenheim und Dehn formulieren diese Verbindung als $W^V(OH)_2(CNS)_3 \cdot (C_5H_5N)_2$ in Analogie mit einer ähnlichen Molybdänverbindung; man sieht, daß die oben angeführte Formel derselben Zusammensetzung in wenig veränderter Form entspricht.

Die rote Lösung der Wolframyldoppelchloride in Kaliumrhodanidlösung färbt sich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure tief grün und gibt dann mit Pyridiniumrhodanid ein grün gefärbtes Pulver der Zusammensetzung $(C_5H_5NH)_2WO(CNS)_5 \cdot xaq$ (Olsson-Collenberg[334])).

Diwolframpentoxyd. Der hellbraune, voluminöse Niederschlag, den Bernhardi-Grisson[206]) durch NH_3 aus den grünen Lösungen von W^V erhielt und der auch durch Alkalien aus den Wolframyldoppelchloriden und -doppeloxalaten abgeschieden wird[334]), ist aller Wahrscheinlichkeit nach $W(OH)_5$; er neigt stark zur Oxydation. Er löst sich in starker Salzsäure tiefblau; wird er aber mit Natronlauge gekocht, so färbt er sich braunschwarz und gibt dann in Salzsäure eine rote Lösung, während in der Flüssigkeit viel Wolframat ist (Zerfall in W^{IV} und W^{VI}) (Olsson-Collenberg[334])). Aus den Halogenverbindungen von W^V entsteht ein blaues Oxyd, das aber wahrscheinlich schon ein Oxydationsprodukt ist. Ähnliche blaue Oxyde und Hydroxyde bilden sich bei schwacher Reduktion von WO_3 und bei Oxydation von WO_2. Ihre Zusammensetzung ist wechselnd, ihre Eigenschaften sind wenig untersucht. Im allgemeinen betrachtet man alle blauen Oxyde als Wolframwolframate aus diesem Grunde sollen sie unter W^{VI} im Zusammenhang behandelt werden.

W_2S_5 ist nicht bekannt, wohl aber ein verwandtes Sulfochlorid, das Smith und Oberholtzer[106]) durch Behandlung von schwach erhitztem Wolfram mit S_2Cl_2-Dämpfen erhielten; es bildet sich dabei ein dunkelrotes kristallinisches Sublimat von der Zusammensetzung $W_2S_7Cl_8$, was als $W^V{}_2S_3Cl_4 + 2S_2Cl_2$ betrachtet werden kann. Diese Verbindung löst sich leicht in S_2Cl_2 und wird durch Wasser schnell vollständig zersetzt unter Bildung von H_2S und WO_3.

Wolframyloxalat-Doppelsalze. Die Herstellung eines einfachen Oxalates von W^V ist bisher noch nicht gelungen; dagegen konnte Olsson-Collenberg[334]) einige Doppeloxalate gewinnen.

Wenn man in dem konzentrierten, heißen Lösungsgemisch von Alkalioxalat und Oxalsäure ein Alkaliwolframat löst und dann mit Zinn (Stanniol) reduziert, so färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelblau, dann grün, grüngelb und schließlich rot. Diese Farbe entspricht dem W^V, und eine weitergehende Reduktion findet nicht statt. Beim Erkalten der reduzierten Lösung scheiden sich Alkalioxalat, Oxalsäure und Zinnoxalat ab, während man den Rest des gelösten Zinns durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Wenn man nun die von diesem durch CO_2 befreite Lösung mit Alkohol behandelt, so scheidet sich eine rote, halbfeste Masse aus, die durch mehrfaches Verreiben mit Alkohol

in ein rotes Pulver — das rohe Wolframdoppeloxalat — übergeht. Zur Reindarstellung wird dies in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und durch Zusatz eines entsprechenden leicht löslichen Alkalisalzes ausgesalzen.

Die Wolfram-Alkalioxyoxalate $3R_2O \cdot W_2O_5 \cdot 4C_2O_3 \cdot aq$ oder anders ausgedrückt $[WO_2(C_2O_4)_2]R_3$ sind schön rote Pulver, die sich an der Luft nur langsam oxydieren. Bei 100° verlieren sie Wasser, ohne weitere Zersetzung zu erleiden. In Wasser sind sie leicht löslich, von organischen Lösungsmitteln werden sie nicht aufgenommen. Ihre konzentrierten Lösungen sind rot, die verdünnten braungelb bis gelb; sie oxydieren sich an der Luft. Mit verdünnten Säuren geben die Oxalate grüne Lösungen, die sich nach einiger Zeit bläulich färben; in ihnen wird durch Alkalien ein hellbrauner Niederschlag hervorgerufen, der sich in Salzsäure wieder mit blauer Farbe löst. In konzentrierter Salzsäure lösen sich die Wolframdoppeloxalate tief blau, in Kaliumrhodanid tiefrot und in Flußsäure violett. Sie sind die Ausgangsstoffe zur Herstellung der Wolframyldoppelchloride. Man kann diese Verbindungen als Oxalo-Wolframite oder als Salze einer komplexen Wolframyl-Oxalsäure betrachten.

Wolframyl-Natriumoxalat $WO_2(C_2O_4)_2Na_3 \cdot 12H_2O$ erhält man aus 20 g Oxalsäure, 5 g Natriumoxalat, 25 g Natriumwolframat und 7 g Stanniol.

Wolframyl-Kaliumoxalat $WO_2(C_2O_4)_2K_3 \cdot 9H_2O$ wird unter Anwendung von 30 g Oxalsäure, 20 g WO_3, 15 g K_2CO_3 und 7 bis 8 g Zinn hergestellt.

Wolframyl-Ammoniumoxalat ist bisher noch nicht in reinem Zustande beschrieben worden; zur Darstellung werden 25 g Oxalsäure, 15 g Ammoniumoxalat, 25 g Ammoniumwolframat und 8 g Zinn verwendet.

Über Verbindungen von W^V mit W^{VI} s. unter W^{VI} S. 821.

Die Verbindungen des sechswertigen Wolframs.

Übersicht. Die Abkömmlinge des sechswertigen Wolframs sind nach Zahl, Beständigkeit und Mannigfaltigkeit ihrer Formen als die wichtigsten dieses Elementes zu betrachten. Soweit sie binär sind, ist in ihnen das Wolfram der positive Bestandteil; diese binären Verbindungen zeigen aber vielfach Neigung, in ternäre Verbindungen überzugehen, in denen dann immer Wolfram Bestandteil des Anions ist. W^{VI} hat also die ausgesprochene Neigung, elektronegative Reste zu bilden. Ein Ion $W^{\cdots}$ existiert nicht; wo es entstehen könnte, bildet sich sofort unter Hydrolyse Wolframtrioxydhydrat oder eine analoge Säure. Aus diesem Grunde würde man am richtigsten die Halogenide und Oxyhalogenide

WF_6	WCl_6	WBr_6
WOF_4	$WOCl_4$	$WOBr_4$
WO_2F_2	WO_2Cl_2	WO_2Br_2

als Substitutionsprodukte der Säure — als Säurehalogenide — betrachten, womit im besten Einklang steht die Existenz der „Fluoroxywolframate" sowie die Tatsache, daß Jodide, Cyanide, Rhodanide von W^{VI} bisher nicht dargestellt werden konnten, also jedenfalls wenig stabil sind. Trotzdem erschien es zweckmäßiger, alle erwähnten Halogenverbindungen der Wolframsäure und ihren Salzen vorauszuschicken.

Vom Wolframtrioxyd leiten sich zwei ganz verschiedene Säuren ab: die gelbe unlösliche Wolframsäure und die leicht lösliche, gut kristallisierende Metawolframsäure, denen zwei Reihen von Salzen entsprechen: die gewöhnlichen Wolframate (normale, saure, Parawolframate) und die Metawolframate; von beiden Reihen sind viele Vertreter bekannt, und doch ist unsere Kenntnis dieser Salze noch recht mangelhaft.

Zu den Wolframaten kann man auch rechnen die merkwürdige Klasse der Wolframbronzen, die durch teilweise Reduktion saurer Wolframate entstehen.

Außer mit Basen vermag nun aber WO_3 auch noch mit anderen Sauerstoffsäuren in Verbindung zu treten unter Bildung der sogenannten Heteropolysäuren (Komplexsäuren) und ihrer Salze. Diese Klasse von Verbindungen des sechswertigen Wolframs ist sehr umfangreich; als wichtigste Vertreter seien nur erwähnt die Phosphor-, Kiesel-, Borwolframate und die Wolframoxalate; ihres engen Zusammenhanges wegen mit den übrigen Heteropolysäuren sind diese Stoffe alle gemeinsam in dem Schlußkapitel dieses Bandes besprochen.

Das dem WO_3 entsprechende Sulfid ist wenig sicher charakterisiert; es vermag aber — und das ist von Interesse — eine Reihe von Sulfosalzen zu liefern, die sich von normalen Wolframaten durch teilweisen oder vollständigen Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ableiten. Das dem Sulfid entsprechende Selenid ist kaum näher untersucht.

Beziehungen der Verbindungen von W^{VI} zu den niederen Oxydationsstufen.

Während die Verbindungen des zwei-, vier- und fünfwertigen Wolframs bei Ausschluß von Wasser ziemlich beständig sind, oxydieren sie sich in Gegenwart von Wasser alle schnell zu WO_3; ganz entsprechend ist auch die Reduktion von WO_3 oder WCl_6 auf trockenem Wege zu den niederen Verbindungsstufen oder zu Metall ziemlich leicht ausführbar, die Reduktion in Lösung aber mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Man kann zwar angesäuerte Wolframatlösungen durch starke Reduktionsmittel, z. B. $SnCl_2$, zu einer blauen Flüssigkeit reduzieren, und durch Zink oder Zinn gelangt man sogar bis zu den gelbgrünen Lösungen des dreiwertigen Wolframs*), aber es konnten erst neuerdings aus diesen reduzierten Lösungen einige feste Verbindungen isoliert werden; im allgemeinen sind sie infolge der Gegenwart von Fremdstoffen zur näheren Untersuchung wenig geeignet.

Aus diesen Gründen ist auf Veranlassung von Rosenheim durch Bernhardi-Grisson[206]) die elektrolytische Reduktion von Wolframatlösungen untersucht worden. Ältere Versuche von Eltzbacher[135]) und Schaefer[163]) hatten gezeigt — wie auch gar nicht anders zu erwarten war —, daß reine normale oder Parawolframatlösungen mit oder ohne Diaphragma an der Kathode nicht reduziert werden; nur in saurer Lösung ist eine kathodische Reduktion möglich. Nun bietet aber die Herstellung saurer Wolframtrioxydlösungen Schwierigkeiten; nur Fluorwasserstoffsäure und — wie Kalischer[147]) und Bernhardi-Grisson festgestellt haben — alkoholische

*) Die Reduktion flußsaurer Lösungen durch Metalle haben Mauro und Panebianco[70]) untersucht.

Salzsäure sind geeignete Lösungsmittel*), wenn man von den komplexbildenden Säuren (Phosphorsäure, Oxalsäure) absieht.

In salzsauren wässerig-alkoholischen Wolframsäurelösungen — natürlich mit Diaphragma — geht nach Bernhardi-Grisson die Reduktion an Platin nur bis zum 5-wertigen Wolfram; an Quecksilber, Blei und Zink (an diesem besonders schnell) kann man bei genügender Stromdichte (0,2 Amp/qcm an Quecksilber, 0,07 Amp/qcm an Blei) und hinreichender Zeitdauer (etwa 12 Stunden) bis zu Lösungen des dreiwertigen Metalles gelangen. Bei der Elektrolyse färbt sich die Lösung zuerst blau und enthält dann ein Gemisch von 5- und 6-wertigem Metall**); sie wird dann rein grün, wenn nur 5-wertiges Wolfram vorhanden ist; weitere Reduktion führt zuerst eine olivenbraune ($W^V + W^{IV}$), dann rein braune Färbung herbei, die dem vierwertigen Wolfram angehört, und schließlich wird die Lösung rein rotviolett (gelegentlich aber dunkelgrün!), wenn alles Wolfram in die dreiwertige Form übergeführt ist; eine weitere Reduktion fand nicht statt. Natürlich werden an der Luft die reduzierten Lösungen wieder oxydiert; hierbei treten aber eigenartige Unterschiede auf. Während die fünfwertige Stufe sehr unbeständig ist und unter Bildung blauer Oxyde schnell in die sechswertige übergeht, hält sich die vierwertige ziemlich lange unverändert und oxydiert sich nur langsam zu einer hellroten(!) Lösung mit fünfwertigem Metall. Auch die dreiwertige Form ist ziemlich haltbar und geht nur langsam in die braune vierwertige über.

Bei der Reduktion fluorwasserstoffsaurer Lösungen — die natürlich erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bietet — ist der Übergang zwischen den einzelnen Oxydationsstufen nicht so scharf ausgeprägt, aber auch hier gelangt man schließlich zur Lösung mit dreiwertigem Metall.

Gut definierte Verbindungen der niederen Oxydationsstufen aus den elektrolytisch reduzierten Lösungen zu erhalten, ist auch Bernhardi-Grisson nicht gelungen, dessen mitgeteilte Angaben überhaupt noch sehr der Ergänzung bedürfen. Die elektrolytische Reduktion der Wolframsäure gelingt sehr gut mit salzsauren Lösungen der Kieselwolframsäure (Rosenhein und Dehn[272, 290, 291]), die sich in erheblichen Konzentrationen herstellen lassen und deren geringer Gehalt an Kieselsäure nicht störend ist (vgl. hierzu noch S. 758, sowie die Angaben bei den einzelnen niederen Oxydationsstufen).

Wolframhexafluorid WF_6, eine höchst interessante Verbindung, ist von Ruff, Eisner und Heller[168]) entdeckt und genau untersucht worden***).

Darstellung: 1. Aus WCl_6 und HF: $WCl_6 + 6HF \rightarrow WF_6 + 6HCl$. In einer Platinretorte, die in einer guten Kältemischung steht, werden etwa 10 g wasserfreier Fluorwasserstoff verflüssigt, dann die gleiche Menge WCl_6 zugegeben, worauf man das Ganze sich langsam, unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, bis etwa -20 erwärmen läßt. Hierbei entweicht der größte Teil des gebildeten Chlorwasserstoffs. An die Platinretorte wird dann ein Rohr mit Titantetrachlorid auf Koks und ein Platinkolben mit

*) Siehe S. 789.

**) Die Wertigkeitsstufe wird entweder aus der Menge des in ammoniakalischer Silberlösung abgeschiedenen Silbers oder titrimetrisch mit Jod und Thiosulfat bestimmt. Die Abscheidung von Silber — die allen reduzierten Wolframlösungen gemeinsam ist — entspricht der Gleichung $W^{(VI-x)} + xAg^{\cdot} \rightarrow W^{VI} + xAg$.

***) Ältere erfolglose Versuche liegen vor von Berzelius[66c]), Riche[28]), Marignac[38]), Moissan[115]).

2 Hähnen angeschlossen, der im Kältegemisch von Kohlendioxyd-Alkohol steht. WF_6 nebst HCl und HF destilliert über, wobei dieser sich mit $TiCl_4$ zu festem TiF_4 umsetzt; es verdichtet sich also in dem kalten Platinkolben hauptsächlich WF_6 mit wenig HCl und HF. Zur völligen Reinigung wird zur Flüssigkeit etwas $TiCl_4$ zugesetzt, das HF bindet, während der vorhandene Chlorwasserstoff durch mehrfaches Erwärmen bis -20^0 und Abkühlen auf -75^0 sowie schließlich durch Auspumpen entfernt wird. Von $TiCl_4$ und TiF_4 wird das Wolframhexafluorid durch Destillation in ein ausgepumptes Gefäß befreit. Ausbeute etwa 30 Proz. der theoretischen.

2. Aus WCl_6 und AsF_3: $WCl_6 + 2AsF_3 \rightarrow WF_6 + 2AsCl_3$. In einem Platinfraktionierkolben mit schräg aufsteigendem Platinkühler wird zuerst das Doppelte der theoretischen Menge AsF_3 stark gekühlt, dann WCl_6 zugesetzt*), die Kältemischung entfernt und bis zum Siedepunkt von AsF_3 (63^0) erwärmt, wobei sich WF_6, durch jenes verunreinigt, in einer mit flüssiger Luft oder festem Kohlendioxyd gekühlten Vorlage (aus Glas oder Platin) verdichtet. Zur Reinigung wird das Wolframhexafluorid mehrfach bei höchstens $+10^0$ umdestilliert; doch sind geringe Mengen AsF_3 auf diese Weise nicht zu entfernen. Ausbeute 60 bis 80 Proz. der Theorie.

3. Aus WCl_6 und SbF_5: $WCl_6 + 3SbF_5 \rightarrow WF_6 + 3SbF_3Cl_2$. Diese Reaktion kann in Glasgefäßen ausgeführt werden, indem man zu dem in einem Fraktionierkolben mit schräg aufgerichtetem Kühler befindlichen WCl_6 vorsichtig SbF_5 tropfen läßt, wobei WF_6 absiedet und sich in einer gekühlten Vorlage verdichtet. Es enthält geringe Mengen Chlor, die durch einmaliges Aufsieden leicht zu entfernen sind. Ausbeute 60 bis 80 Proz. Das Fluorid ist ebenso rein, wie das nach 1 dargestellte.

Wolframhexafluorid bildet bei tiefen Temperaturen eine feste, weiße Masse, die bei $+2{,}5^0$ zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Ihr Dampfdruck (p) ist bei

$2{,}5^0$	15^0	19^0	$19{,}5^0$
$p = 375$	649	751	760 mm Hg.

Der Siedepunkt ist also $19{,}5^0$, und demnach ist WF_6 unter gewöhnlichen Bedingungen ein Gas. Die Dampfdichte bei $18{,}5^0$ (bezogen auf $H_2 = 2{,}02$) fand sich zu 303 (der Formel entspricht 298); das Gas ist also etwa zehnmal so schwer wie Luft.

WF_6 ist gegen Wasser sehr empfindlich, es liefert damit WO_3**); an der Luft raucht es unter Bildung bläulichweißer Nebel.

Von Alkalien wird es vollständig absorbiert, ebenso von Alkalifluoriden, mit denen es Doppelverbindungen bildet. Von allen gewöhnlichen Metallen haben sich nur Gold und Platin als beständig gegen WF_6 erwiesen. Glas wird von dem völlig trockenen Gase scheinbar nur langsam angegriffen; sobald Feuchtigkeit vorhanden ist, tritt energische Umsetzung unter Bildung von Wolframoxyfluoriden ein, so daß für die Darstellung Platin das bei weitem geeignetste Material bildet.

Wolframoxyfluoride und ihre Doppelverbindungen (Salze der Fluorowolframsäuren). Durch die Untersuchungen von Ruff, Eisner und Heller ist WOF_4 genau bekannt geworden, während dieselben Autoren

*) Es löst sich zu einer blauen Flüssigkeit.

**) Aus diesem Grunde konnten die älteren Darstellungsversuche in Lösung nicht zum Ziele führen.

WO_2F_2 nicht rein erhalten konnten. Beide Verbindungen lassen sich betrachten als Fluoride der Wolframsäure oder auch als fluoriertes Wolframtrioxyd. Diese Anschauung gewinnt Bedeutung durch die Tatsache, daß eine ganze Reihe gut kristallisierter „Doppelsalze" der Wolframoxyfluoride mit Metallfluoriden bekannt sind, die man atomistisch — im Sinne von A. Werners Lehren — besser als Salze fluorierter Wolframsäuren betrachten kann.

Wolframoxytetrafluorid WOF_4. Zur Darstellung dieser Verbindung werden nach Ruff, Eisner und Heller[168]) gleiche Mengen wasserfreien Fluorwasserstoffs und $WOCl_4$ — unter völligem Feuchtigkeitsausschluß — in eine Platinretorte gebracht, dann 3 Stunden auf -20^0 abgekühlt, in 24 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen, wobei der größte Teil des HF verdampft; schließlich erhitzt man die Retorte auf 280^0 und kühlt dabei ihren Helm, in dem sich das WOF_4 dann absetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Wolframtrioxyd (1,5 Teile bis 3 Teile) mit Bleifluorid (1 Teil) oder den äquivalenten Mengen Wismutfluorid oder Kryolith unter Ausschluß aller Feuchtigkeit im Platinrohr auf helle Rotglut.

WOF_4 ist weiß und kristallisiert kompakt oder in zarten Blättchen; es schmilzt bei 110^0 und siedet bei 185^0 bis 190^0. Es ist sehr hygroskopisch, löst sich unter starker Erwärmung klar in Wasser, doch scheidet die Lösung bald WO_3 ab. Es löst sich nicht in CCl_4, sehr wenig in CS_2, leicht dagegen in Chloroform und absolutem Alkohol. Mit Äther und Essigsäureanhydrid scheint Zersetzung einzutreten (teilweise Löslichkeit). Schwefelwasserstoff färbt oberflächlich blau; dieselbe Reduktion tritt beim Erwärmen oder in feuchtem Zustand mit Fe, Cu, Al, Sn, Zn, As, Bi, Pb, Ag ein, während in der Kälte die Metalle nicht angegriffen werden.

WOF_4 nimmt in der Kälte fast $^1/_2$ Mol NH_3 auf und färbt sich dabei orange. Diese Ammoniakverbindung ($WOF_4 \cdot {}^1/_2 NH_3$?) ist in flüssigem Ammoniak unlöslich, löst sich aber in Wasser; die Lösung scheidet bald Wolframsäurehydrat ab. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung[168]).

Wolframdioxydifluorid WO_2F_2 konnten Ruff, Eisner und Heller[168]) aus WO_2Cl_2 und flüssigem oder gasförmigem Fluorwasserstoff sowie aus WO_3 und Fluoriden nicht erhalten, weil bei Temperaturen, wo Reaktion stattfindet, die Verbindung bereits zerfällt. WOF_4 geht bei Erhitzung mit sehr wenig Wasserdampf in ein weißes, blättrig-kristallinisches, sehr hygroskopisches Sublimat über, das WO_2F_2 (bei einem Versuch 33 Proz.) enthält. Die Reindarstellung der Verbindung ist nicht geglückt. Ihre chemischen Eigenschaften scheinen denen von WOF_4 sehr ähnlich zu sein.

Die Auflösung von WO_3 in Fluorwasserstoffsäure enthält wohl die Verbindung WO_2F_2, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht.

Fluoroxywolframate. Berzelius' Versuch, analog wie in den Silicaten auch in den Wolframaten den Sauerstoff vollständig durch Fluor zu ersetzen, war nicht ganz erfolgreich, sondern führte zu sauerstoffhaltigen Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach am einfachsten als Doppelsalze von WO_2F_2 mit Metallfluoriden betrachtet werden können, die aber bereits Marignac, der sie sehr sorgfältig untersuchte, als Salze fluorierter Wolframsäuren, „Fluoroxywolframate" formulierte*). Der wichtigste Typus ist $\left[W\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]R^I_2$; daneben findet sich noch $\left[W\begin{matrix}O\\F_3\\H_2O\end{matrix}\right]R^I$ und $\left[W\begin{matrix}O_3\\F_3\end{matrix}\right]R^I_3$. Es ist

*) „Fluoxosalze" nach A. Werner.

bemerkenswert, daß eine weitergehende Fluorierung, also die Bildung von Derivaten des WOF_4, offenbar in wässeriger Lösung nicht zu erreichen ist.

Zur Darstellung der Fluoroxywolframate löst man neutrale oder saure Wolframate, auch Metawolframate, in Fluorwasserstoffsäure und konzentriert die Lösung; bei Anwendung von Metawolframaten geht mit der Entfernung überschüssigen Fluorwasserstoffs eine Abscheidung von Wolframsäure Hand in Hand. Im allgemeinen liefert dies Verfahren die Verbindungen $[WO_2F_4]R^I_2$; aus sehr sauren Lösungen entstehen bei Kalium- und Ammoniumwolframaten auch die „sauren" Salze $[WO_2F_3(H_2O)]R^I$, während aus einer ammoniakalischen Lösung von $[WO_2F_4](NH_4)_2$ sich (neben Parawolframat) $[WO_3F_3](NH_4)_3$ abscheidet. Alle Elemente mit wenig löslichen Fluoriden (Ca, Ba, Mg) liefern keine Fluoroxywolframate, was darauf hindeutet, daß diese in Lösung einer weitgehenden hydrolytischen Spaltung unterliegen.

Die Fluoroxywolframate sind durchweg farblos, leicht löslich und gut kristallisiert; ihre Kristallformen sind sehr eingehend von Marignac[38]) bestimmt worden. Zum Teil lassen sie sich aus Wasser, zum Teil nur aus HF-haltigen Lösungen umkristallisieren. Sie ätzen Glas auch in trockenem Zustand. Unter Luftabschluß sind sie zum Teil unzersetzt schmelzbar; bei starkem Erhitzen an der Luft gehen sie — unter Abspaltung von HF — in Wolframate*) über. Aus ihren Lösungen wird durch Säuren nur langsam Wolframsäure gefällt.

Die Auffassung dieser Verbindungen als Salze fluorierter Wolframsäuren begründet Marignac hauptsächlich durch die vollständige Isomorphie des Kupfersalzes $(WO_2F_4)Cu \cdot 4H_2O$ mit $CuTiF_6 \cdot 4H_2O$. Die übrigen Salze gehören nach Marignac allerdings nicht in die große isomorphe Gruppe der Fluortitanate, Fluorstannate usw., doch hat sich neuerdings noch eine ganze Reihe interessanter Isomorphien ergeben (Groth, Chem. Kristallographie Bd. I, S. 586ff.).

Natriumsalz $2NaF \cdot WO_2F_2 = \left[W\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]Na_2$, kleine Kristalle, monoklin?; leichter löslich als das Kaliumsalz, schmilzt (unter Luftabschluß) bei dunkler Rotglut (Berzelius[6]), Marignac[38])).

Kaliumsalze. — $2KF \cdot WO_2F_2 \cdot H_2O = \left[W\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]K_2 \cdot H_2O$. Perlglänzende Blättchen oder Platten; monoklin-prismatisch, Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}0019:1:1{,}0481$, Neigungswinkel $\beta = 98^0 47'$; isomorph mit dem analogen Molybdänsalz S. 552. Das Wasser geht bei 100° fort. Das Salz löst sich bei 15° in 17 Teilen Wasser (Marignac[38]), Berzelius[6])). Das wasserfreie Salz erhielt Marchetti[112]) auch durch Umkristallisieren des wasserhaltigen aus konzentrierter Flußsäure in großen Tafeln.

$KF \cdot WO_2F_2 \cdot H_2O = \left[\begin{matrix}O_2\\W\,F_3\\H_2O\end{matrix}\right]K$ entsteht nur aus sehr konzentrierter Flußsäure; rhombisch-bipyramidal, mit dem analogen Ammoniumsalz isomorph. H_2O entweicht bei 100° (Marignac[38])).

Ammoniumsalze. — $2NH_4F \cdot WO_2F_2 = \left[W\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right](NH_4)_2$, rhombisch bipyramidal, mit dem Achsenverhältnis $0{,}4128:1:1{,}0027$; isomorph mit der analog

*) Die Ammoniumsalze liefern natürlich WO_3.

zusammengesetzten Molybdänverbindung (S. 552), sowie mit $(MoOF_5)(NH_4)_2$ und $(NbOF_5)(NH_4)_2$. Bei 100° ist es beständig, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung gibt einen Niederschlag mit Ammoniak, der im Überschuß davon löslich ist; aus dieser Lösung kristallisiert (neben Parawolframat): $\left[W\begin{matrix}O_3\\F_3\end{matrix}\right](NH_4)_3$, reguläre Oktaeder (Marignac[38]), isomorph mit dem analogen Molybdänsalz (Mauro[82]), sowie mit $[NbOF_6](NH_4)_3$ und $[ZrF_7](NH_4)_3$; bei 100° beständig.

$NH_4F \cdot WO_2F_2 \cdot H_2O = \left[\begin{matrix}O_2\\W\,F_3\\H_2O\end{matrix}\right]NH_4$; rhombisch-bipyramidal, Achsenverhältnis 0,5224 : 1 : 0,7268; zersetzt sich in reinem Wasser (Marignac[38]).

Thallosalze. — $WO_2F_2 \cdot 2TlF$ entsteht aus konzentrierter flußsaurer Lösung von WO_3 und Thallofluorid in der Kälte in rhombischen Blättchen, die sich mit Wasser zersetzen (Ephraim und Heymann[196]).

$2WO_2F_2 \cdot 3TlF$ entsteht in der Hitze; längliche Prismen, in Wasser unlöslich (Ephraim und Heymann[196]).

Zinksalz $ZnF_2 \cdot WO_2F_2 \cdot 10H_2O = \left[W\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]Zn \cdot 10H_2O$, triklin; zerfließt an feuchter, verwittert an trockener Luft; schmilzt leicht im Kristallwasser unter 100° (kongruent?), ist sehr leicht löslich (Marignac[38]).

Kupfersalz $CuF_2 \cdot WO_2F_2 \cdot 4H_2O = \left[W\begin{matrix}O_2\\F_4\end{matrix}\right]Cu \cdot 4H_2O$, rhombisch, isomorph mit $CuTiF_6 \cdot 4H_2O$, verliert bei 100° kein Wasser, ist sehr löslich. Es gibt mit NH_4F ein Doppelsalz $CuWO_2F_4 \cdot NH_4F$, dem eine ähnliche Titanfluoridverbindung entspricht (Marignac[38]).

Nickel-, Cadmium-, Mangan-, Silbersalz sind zerfließlich und zersetzen sich leicht (Marignac[38]).

Chloride des sechswertigen Wolframs.

Außer WCl_6 sind noch zwei Oxychloride, $WOCl_4$ und WO_2Cl_2, und von dem letzten einige wenige Doppelverbindungen bekannt. Die ältere Geschichte dieser Stoffe ist äußerst verwickelt, weil infolge mangelhafter Analysen Verwechslungen untereinander und mit chlorärmeren Verbindungen vorkamen, auch zum Teil Gemische beschrieben sind; erst Blomstrand[35]) und später Roscoe[52]) haben völlige Klarheit geschaffen. Die folgende, von Blomstrand aufgestellte und auf das jetzt geltende Atomgewicht umgerechnete Übersicht läßt die Wandlungen der Anschauungen erkennen:

Wöhler[7])	WCl_4	—	WCl_6
Malaguti[8])	—	WCl_5	—
Rose[11])	—	WCl_6	WO_2Cl_2
v. Borck[21])	WCl_5	WCl_4	—
Riche[28])	WCl_6	$WOCl_4$	—
Blomstrand[35])	WCl_6	$WOCl_4$	WO_2Cl_2

Wolframhexachlorid WCl_6 wurde zuerst von Blomstrand[35]) richtig charakterisiert, dann von Roscoe[52]) näher untersucht.

Darstellung: 1. Aus Wolfram und Chlor. Ganz sauerstoffreies Wolframmetall wird zuerst zur Vertreibung von Luft und Feuchtigkeit in

trockenem Wasserstoff erhitzt, dies Gas dann nach dem Erkalten durch Chlor verdrängt und wieder auf dunkle Rotglut (350° nach Smith und Exner[161])) erhitzt, wobei unter Erglühen Vereinigung eintritt*); mehrfache Sublimation in Chlor entfernt etwa gebildete niedere Chloride (Riche[28]), Blomstrand[35]), Roscoe[52]), Smith und Exner[161])). Enthält das Metall Oxyd oder das Chlor Luft oder Feuchtigkeit, so bildet sich zuerst das gelbe, dann das rote Oxychlorid, die nach Blomstrand leicht, nach Roscoe nur, wenn sie anfangs spurenweise als lose Kristallnadeln auftreten, durch Sublimation aus dem WCl_6 zu entfernen sind.

2. Aus Wolframmetall und Schwefelchlorür allein konnten Smith und Fleck[132]) kein WCl_6 erhalten, wohl aber in Gegenwart von reichlich Chlor (vgl. auch die Oxychloride).

3. Aus Wolframdisulfid und trockenem Chlor erhielt Defacqz[142]) unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln wie bei 1 bei dunkler Rotglut das WCl_6; es wird von Spuren des roten Oxychlorids durch Sublimation getrennt**).

4. Aus WO_3 und PCl_5. 1 Mol WO_3 und 3 Mole PCl_5 werden in einem zugeschmolzenen Glasrohr innig gemischt und im Paraffinbad (bis auf etwa 200°?) erhitzt. Nach Abdestillieren des $POCl_3$ und Trocknen bei 120° im Kohlendioxydstrom soll der Rückstand reines WCl_6 sein***) (Teclu[56])). Im allgemeinen scheint die Reaktion zwischen WO_3 und PCl_5 so zu verlaufen, daß sich bei niederer Temperatur und ohne Druck die Wolframoxychloride bilden, die dann durch weitere Einwirkung von PCl_5 in WCl_6 †) übergeführt werden. Jedenfalls konnte H. Schiff[61]) $WOCl_4$ durch PCl_5 bei 170° in geschlossenem Rohr in WCl_6 verwandeln, und dieser[61]) und Ehrenfeld[113]) erhielten beim trockenen Erhitzen von WO_3 mit PCl_5 nach Abdestillieren von $POCl_3$ neben viel $WOCl_4$ auch WO_2Cl_2, WCl_6 und niedere Chloride, deren Trennung durch CS_2 bewirkt wurde. Auch durch langes Erhitzen von WO_3 mit einer Lösung von PCl_5 in CS_2 erhielt H. Schiff[61]) ähnliche Gemische. Ob es möglich ist, diese Produkte ganz von Phosphor zu befreien, ist nicht sicher.

5. Beim Erhitzen einer Lösung von Chlor in CCl_4 mit WO_3 auf 240° entsteht $WOCl_4$, bei 280° dagegen WCl_6; auch aus WO_3 und CCl_4 allein entsteht bei 280° WCl_6; diese Verfahren sind wahrscheinlich die einfachsten zur Gewinnung der beiden Chloride (Michael und Murphy[210])).

Physikalische Eigenschaften††). Wolframhexachlorid bildet schwarzviolette (dunkelviolettgraue nach Blomstrand, stahlblaue nach Ehrenfeld, Smith und Fleck) Kristalle; aus einer Lösung in CS_2 erhielt Roscoe[52]) braune sechsseitige Kristalle. Die Schmelze ist nach Blomstrand braunschwarz (niemals rötlich!), nach Roscoe dunkelrot. Die aus der Schmelze gebildete feste Masse zerspringt nach dem Erkalten unter lautem Knistern, wenn keine Oxychloride vorhanden sind. Der Dampf ist rotgelb†††) nach

*) Siehe Roderburg, Diss. 1912[248]).

**) Kalischer[147]) erzielte mit diesem Verfahren keine Erfolge; es sollen sich nur Oxychloride bilden(?)

***) Kalischer[147]) fand im hygroskopischen Rückstand bedeutende Mengen Phosphor; der von Teclu gegebene Schmelzpunkt (189°) spricht nicht für Reinheit der Verbindung.

†) Dies zerfällt aber teilweise wieder in WCl_5 und Cl.

††) Alle unsicheren Angaben sind fortgelassen.

†††) Diese Färbung war wohl durch teilweisen Zerfall bedingt (s. unten).

Blomstrand, dunkelbraunrot nach Roscoe. Die Dichte ist 3,518 (Smith und Exner[161])). Den Schmelzpunkt fand Roscoe zu 275°; beim Erstarren kann Unterkühlung bis 270° stattfinden. Vor dem Schmelzen tritt Erweichen ein; deswegen, und weil schon geringe Mengen Oxychlorid den Schmelzpunkt sehr erheblich erniedrigen, haben alle älteren Autoren viel zu niedrige Schmelzpunkte (bei etwa 180°) angegeben. Der Siedepunkt ist bei 759,5 mm 346,7° (Roscoe). Bei 350° (siedendes Quecksilber) ist die Dampfdichte (bezogen auf $H_2 = 1$) = 190,9, bei 448° (siedender Schwefel) 168,8 (Roscoe), während Debray[47]) 170 fand und die Formel 198,5 fordert; es findet demnach schon dicht oberhalb des Siedepunktes erhebliche Dissoziation statt, die auch bei längerem Erhitzen beobachtet wird, indem WCl_5 sich reichlich bildet. WCl_6 ist unlöslich in Wasser (s. unten), leicht löslich in Alkohol und Äther (gelb), Benzol (violett), $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, Ligroin (braun-braunrot) sowie in zahlreichen anderen organischen Substanzen; die Lösungen zersetzen sich allmählich, meist unter Reduktion, besonders schnell bei Wasserzutritt (Kalischer[147])).

Von Fischer und Roderburg[248]) ist das spezifische elektrische Leitvermögen der Lösungen von WCl_6 in verschiedenen, meist organischen Stoffen bestimmt worden, worüber die folgende Tabelle Auskunft gibt:

Lösungsmittel	g WCl_6 in 20 ccm Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Spez. Leitvermögen bei 18° in rec. Ohm	
			des reinen Lösungsmittels	der Lösung
Chloroform	0,203	rot	0	$8{,}6 \times 10^{-6}$ (teilweise zersetzt)
Schwefelkohlenstoff	0,2316	violett	0	0
Tetrachlorkohlenstoff	0,1899	rot	0	0
Benzol	0,1622	dunkelblau	0	0
Acetylentetrachlorid	0,1262	rot	0	9×10^{-6}
Chlorbenzol	0,2201	dunkelblau	0	0
Äthyläther	0,2309	rot	0	$1{,}5 \times 10^{-7}$
Ligroin	0,1434	rot	0	0
Pyridin	0,1587	rot	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$5{,}08 \times 10^{-4}$
Glycerin	1,2557	braungelb	0	$1{,}47 \times 10^{-2}$ (bei 100°)
Arsentrichlorid	0,2364	rot	$6{,}2 \times 10^{-6}$	$1{,}3 \times 10^{-6}$ (Abnahme d. Leitvermögens)
Aceton (wasserfrei)	1,3443	gelb (später dunkelblau)	$2{,}4 \times 10^{-6}$	2×10^{-3}
Methylalkohol (rein)	0,1937	gelb	$1{,}8 \times 10^{-6}$	$5{,}23 \times 10^{-3}$
Äthylalkohol (99,8 proz.)	0,4428	gelb	2×10^{-6}	$3{,}46 \times 10^{-3}$

Dieselben Autoren haben dann auch das äquivalente Leitvermögen (λ) alkoholischer Lösungen (in Alkohol vom spezifischen Leitvermögen $1{,}56 \times 10^{-6}$) bei 2° C bestimmt:

$v =$	1,30	2,82	5,82	9,84	123	417	925 $l/^1/_6\,WCl_6$
$\lambda_{2°} =$	7	8,7	10,4	11,6	16,7	20,9	24,6 rec. Ohm

Es wurden auch die Potentiale dieser Lösungen gegen Wolfram ermittelt (vgl. S. 742).

Bei der Elektrolyse alkoholischer WCl_6-Lösungen färbt sich die Flüssigkeit an der Kathode grün (Reduktion zu W^V), und es scheidet sich $WCl_2(OC_2H_5)_3$ ab (s. S. 765); die Entstehung von Metall an der Kathode konnten Fischer

und Roderburg[248]) — im Widerspruch mit Angaben eines Patentes der Wolframlampen-A.-G.[210b]) — weder hierbei noch auch in Methylalkohol-, Aceton- oder Pyridinlösungen beobachten, wohl aber geben sie an, aus Glycerinlösungen des WCl_6 geringe Mengen Wolfram bei der Elektrolyse erhalten zu haben.

Chemische Eigenschaften. WCl_6 verändert sich nicht an feuchter Luft, doch bewirkt die geringste Menge von Oxychlorid darin sofort die Entwicklung von HCl; ebenso wird reines Chlorid von Wasser erst bei 60° angegriffen — in der Kälte sehr langsam —, während unreines sofort in der Kälte in Oxyd und HCl zerfällt. Mit Wasserstoff, Natrium und anderen Metallen (Cu, Ag) tritt beim Erwärmen Reduktion ein, die unter Umständen bis zum Metall geht. Erhitzen an der Luft gibt zuerst $WOCl_4$, später WO_3 [39]), NH_3 liefert ein Nitrid[86]). Trockener HBr gibt bei 300° WBr_5, flüssiger in geschlossenem Rohr gibt Chlorobromide (s. S. 782); HJ-Gas liefert WJ_2, das verflüssigte Gas erzeugt WJ_4. Mit Schwefelwasserstoff bildet sich WS_2, mit flüssigem H_2S dagegen ein Chlorosulfid; PH_3 liefert WP_2, AsH_3 WAs_2 [142]). Alkalihydroxyde zersetzen WCl_6 natürlich, aber in der Kälte nur langsam; ähnlich verhält sich Salzsäure.

WCl_6 bildet — als völlig gesättigte Verbindung — keinerlei Additionsverbindungen mit Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Estern. Nur mit Salicylsäureestern ließen sich Verbindungen $WCl_4(OC_6H_4COOC_2H_5)_2$ isolieren, die also unter HCl-Abspaltung gebildet sind; auch Salicylsäure selbst gibt ähnliche unbeständige Stoffe. Doppelsalze von WCl_6 mit alkohollöslichen organischen Chloriden waren nicht zu erhalten[147]).

Oxychloride von W^{VI}. Aus den Anweisungen zur Darstellung von WCl_6 geht hervor, daß dies rein nur zu erhalten ist, wenn man die Gegenwart von Sauerstoff absolut ausschließt; sobald dies nicht der Fall ist, treten Oxychloride auf: Wolframdioxydichlorid WO_2Cl_2 (gelb) und Wolframoxytetrachlorid $WOCl_4$ (rot). Fast überall, wo die Gelegenheit zur Bildung dieser Oxychloride gegeben ist, treten sie nebeneinander auf, und es scheint, als ob geradezu das Mengenverhältnis Sauerstoff : Chlor dafür maßgebend sei, welches von ihnen überwiegt: offenbar handelt es sich hier um eine richtige „Massenwirkung" und Gleichgewichtserscheinungen, die einer näheren Erforschung wert wären.

Um die ziemlich verwirrten Angaben über Bildung und Darstellung der Oxychloride zu ordnen, sollen hier zunächst die Verfahren zusammengestellt werden, bei denen sicher beide Verbindungen nebeneinander entstehen, während nachher die Wege angegeben sind, die zur Reindarstellung führen.

Ein Gemisch der beiden Oxychloride entsteht:

1. bei Behandlung von erhitztem Wolfram oder Ferrowolfram (auch im Gemisch mit niederen Oxyden) mit sauerstoffhaltigem oder feuchtem Chlor[21, 35, 52, 87]),

2. beim Überleiten der Dämpfe von WCl_6 oder WCl_5 über erhitztes WO_3 [47]),

3. bei mäßigem Erhitzen eines trockenen Gemisches von WO_3 mit Kohle im Chlorstrom (Darstellungsverfahren!)[10, 28, 39]),

4. beim Erhitzen von WO_3 mit PCl_5 (näheres hierüber S. 777),

5. beim Überleiten von CCl_4-Dampf oder $CO + Cl_2$ über rotglühendes WO_3 [59, 83, 215]) und analog aus diesem bei 150° bis 280° in einem mit S_2Cl_2 beladenen Chlorstrom[166a]) oder bei 230° bis 250° in einem mit S_2Cl_2 be-

ladenen HCl-Strom[83, 214]), ferner auch aus WO_3 und $SOCl_2$, bereits von 150° an[225]),

6. vermutlich auch beim Erhitzen von WO_3 im Salzsäurestrom auf 500°, wobei sich das Wolfram vollständig verflüchtigt (diese Reaktion, die der Verflüchtigung von MoO_3 als $MoO_3 \cdot 2HCl$ ähnlich ist, aber erst bei viel höherer Temperatur stattfindet, kann zur bequemen Trennung des WO_3 von nichtflüchtigen Oxyden oder Chloriden benutzt werden),

7. bei Einwirkung von $SiCl_4$ auf WO_3[95]), was aber von anderer Seite[113]) bestritten wird,

8. beim Erhitzen von WCl_6 und WCl_5 in Luft oder Sauerstoff, wobei Cl_2 entweicht[35]),

9. bei Destillation von WCl_6 mit Oxalsäure[47]).

Die Trennung der Gemische von rotem $WOCl_4$ und gelbem WO_2Cl_2 gründet sich auf die größere Flüchtigkeit des ersten. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß WO_2Cl_2 nach der Gleichung $2WO_2Cl_2 \rightarrow WOCl_4 + WO_3$ bereits bei gelindem Erhitzen (140°), besonders glatt in Wasserstoff, zerfällt, und daß andererseits auch bei Gegenwart von WCl_6 (z. B. bei Darstellung Nr. 4) WO_2Cl_2 leicht $WOCl_4$ liefert, so daß also bei der Trennung durch Sublimieren das gelbe WO_2Cl_2 sich stark vermindern oder gar völlig verschwinden kann.

Wolframoxytetrachlorid (rotes Oxychlorid) $WOCl_4$ wurde zuerst von Wöhler[7]) dargestellt, aber erst von Bonnet[10]) und von Riche[28]) richtig in seiner Zusammensetzung erkannt. Die Verfahren, die $WOCl_4$ neben WO_2Cl_2 liefern, sind oben mitgeteilt; die folgenden geben im wesentlichen nur das erste:

1. Erhitzen von WO_2Cl_2 allein (auf 140°) oder in Wasserstoff: $2WO_2Cl_2 \rightarrow WO_3 + WOCl_4$ (Rose[10]), Forcher[39]), Blomstrand[35]).

2. Überleiten von WCl_6-Dampf über WO_2Cl_2 (bei 230°); Blomstrand[35]), Roscoe[52]) und Ruff[168]) empfehlen dies Verfahren als das beste. Ruff, Eisner und Heller führten es so aus, daß sie WCl_6 in das erste, WO_2Cl_2 in das zweite Drittel eines Glasrohres brachten, das WO_2Cl_2 auf 230° erhitzten und dann WCl_6 im CO_2-Strom darüber destillierten; das Produkt wird nochmals in CO_2 sublimiert.

3. Erhitzen von WO_3 im Schwefelchlorürstrom bei 145°; Reinigung durch Destillation bei etwa 220° (Smith und Fleck[132])), sowie schwaches Erhitzen von WO_3 in einem mit S_2Cl_2 beladenen Chlorstrom (Matignon und Bourion[166a])).

4. Erhitzen des (auf nassem Wege bereiteten, also wohl sauerstoffhaltigen) Wolframsulfids in Chlor (Wöhler[7]), v. Borck[21]) u. a.). Blomstrand[35]) empfiehlt dies Verfahren, doch ist es offenbar mit reinem WS_3 oder WS_2 (ohne Luftzutritt) nicht ausführbar, mit sauerstoffhaltigem Material aber wohl von Zufällen abhängig.

5. Überleiten von $COCl_2$ über rotglühendes Wolfram, wobei Kohle hinterbleibt (Smith und Oberholtzer[106])).

6. Erhitzen einer Lösung von Chlor in CCl_4 auf 240°; siehe auch WCl_6 (Michael und Murphy[210])).

$WOCl_4$ bildet lange, schön rote, glänzende Nadeln; der Dampf ist hellrot gefärbt; die Kristallform ist noch nicht bestimmt. Es schmilzt bei 210,4° und zeigt beim Erstarren geringe Unterkühlung bis 206,7° (Roscoe[52])); die älteren Autoren geben — wohl infolge von Verunreinigungen — etwas niedrigere

Schmelzpunkte an. Der Siedepunkt liegt bei 227,5°. Die Dampfdichte war sowohl bei 350° (Quecksilberdampf) wie bei 448° (Schwefeldampf) im Mittel 172,5 (bezogen auf $H_2 = 1$), während die Formel 171 verlangt (Roscoe[52]). Debray[47]) hatte viel niedrigere Werte (148) gefunden.

$WOCl_4$ löst sich nach Smith und Fleck[132]) leicht in CS_2 und S_2Cl_2, wenig in Benzol; nach Kalischer[147]) ist es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Im Wasserstoffstrom erhitzt liefert $WOCl_4$ Metall[26]); im Chlorstrom über Kohle destilliert gibt es WCl_6[52]); im Sauerstoffstrom entsteht allmählich WO_2Cl_2[35]), schließlich wohl WO_3. Feuchtigkeit und Wasser zersetzen $WOCl_4$ sehr heftig unter Abscheidung von Wolframsäure. NH_3 gibt ein schwarzes Nitrid[86]), PCl_5 führt bei 170° in WCl_6 über[61]). Über die Umwandlung in WOF_4 siehe S. 774.

Wolframdioxydichlorid (gelbes Oxychlorid) WO_2Cl_2 wurde zuerst von Wöhler[7]), dann von Malaguti[8]) erhalten, aber erst von Rose[11]) richtig analysiert. Neben den Darstellungsverfahren (s. oben S. 779), die dies Oxychlorid neben $WOCl_4$ liefern, sind noch die folgenden angegeben, bei denen es ziemlich rein sich bildet:

1. Braunes Wolframoxyd (WO_2) wird mäßig in trockenem Chlor erhitzt; die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung und Bildung eines dicken gelben Dampfes (Wöhler[7]), Malaguti[8]), Rose[11]), Blomstrand[35]), Forcher[39]), Roscoe[52]), Ruff, Eisner und Heller[168])). Geringe Mengen $WOCl_4$ sind leicht durch Sublimation zu entfernen.

2. WO_3 wird in trockenem Chlor (Riche[28])) oder besser stark in einem mit S_2Cl_2 beladenen Chlorstrom erhitzt (Matignon und Bourion[166a])).

3. Erhitzen von WO_3 mit $CaCl_2$ in Kohlendioxyd liefert WO_2Cl_2 neben Calciumwolframat (Schulze[66])).

WO_2Cl_2 bildet hellgelbe vierseitige Blättchen, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Sein Dampf wird von gelblich bis dunkelgelb bezeichnet. Es schmilzt bei 259° (Riche[28])), 265° bis 267° (Forcher[39])); bei schnellem Erhitzen sublimiert es vor dem Schmelzen[21, 35, 52]). Die Dampfdichte konnte Roscoe wegen unvollständiger Verflüchtigung nicht bestimmen. Dies war vielleicht bedingt durch den nach Forcher[39]) bereits bei mäßigem Erwärmen (140°) eintretenden Zerfall: $2WO_2Cl_2 \rightarrow WOCl_4 + WO_3$, der auch jede Sublimation begleitet. Im Wasserstoffstrom wird es beim Erhitzen zu Metall reduziert (v. Uslar[26])).

Gegen Feuchtigkeit ist WO_2Cl_2 recht beständig, auch kaltes Wasser wirkt kaum ein, und selbst mehrfaches Eindampfen mit Wasser entfernt nicht alles Chlor; Alkalien bilden natürlich Wolframate. Flüssiger Fluorwasserstoff wirkt nicht ein, gasförmiger bei 180° nur unvollständig[168]). PCl_5 bildet leicht $WOCl_4$[61]). Trockenes Ammoniak wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme schwach und erst bei starkem Glühen unter Bildung einer schwarzen Verbindung $W_4N_4O_4H_2$ ein[101]). Mit flüssigem Ammoniak erhielten Rosenheim und Jacobsohn[175]) $WO_3 \cdot 3NH_3$ (s. S. 814).

Doppelsalze von WO_2Cl_2 konnte Kalischer[147]) auf dem üblichen Wege nicht erhalten, weil diese Verbindung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Aus einer Lösung von WO_3 in alkoholischer Salzsäure gewann er durch Zusatz von Pyridinium- und Chinoliniumchlorid weiße Kristallnadeln von $WO_2Cl_2 \cdot 3C_5H_5NHCl$ und $WO_2Cl_2 \cdot 3C_9H_7NHCl$, die leicht zersetzlich sind. Genau nach demselben Verfahren und mit ähnlichen Eigenschaften erhielt aber Bernhardi-Grisson[206]) Verbindungen, die die

Formel $WO_2Cl_2 \cdot C_5H_5NHCl$ und $WO_2Cl_2 \cdot C_9H_7NHCl$ besitzen. Dieser Autor erhielt auch bei Zusatz von Pyridiniumchlorid zu teilweise — aber nicht bis W^V — reduzierten alkoholisch-salzsauren Wolframtrioxydlösungen kristallisierte, aber nicht einheitliche Stoffe, die verschiedene Oxydationsstufen des Wolframs enthielten.

Das Analogon der durch Erhitzen von MoO_3 im Chlorwasserstoffstrom auf 180° entstehenden Verbindung $MoO_3 \cdot 2HCl$ ist beim Wolfram nicht bekannt, obgleich auch WO_3 bei 500° in HCl vollständig flüchtig ist. Wie bereits oben (S. 780) erwähnt, entstehen vermutlich bei dieser analytisch wichtigen Reaktion die Oxychloride des Wolframs.

Bromide von W^{VI}. WBr_6 konnte von allen älteren Autoren[10, 21, 28, 35, 52]) nicht erhalten werden und ist erst neuerdings beschrieben; die Oxybromide sind schon lange bekannt, aber auch verschiedentlich falsch formuliert worden. Von Interesse sind die Verbindungen von WBr_6 mit WCl_6.

Wolframhexabromid WBr_6 stellten Schaffer und Smith[117]) dar durch Überleiten von trockenen Bromdämpfen im Stickstoffstrom über schwach erwärmtes Wolfram. Natürlich muß der Stickstoff völlig trocken und sauerstofffrei sein. Es entsteht eine Flüssigkeit, die zur blauschwarzen Masse erstarrt, welche sehr vorsichtig sublimiert werden kann. Offenbar (s. S. 767) tritt schon bei geringer Temperatursteigerung Dissoziation in Br und WBr_5 ein. Die Dampfdichte konnte deswegen nicht bestimmt werden. Bei schwachem Erhitzen an der Luft erfolgt Zersetzung; mit Wasser bildet sich ein blaues Oxyd*), mit Ammoniak eine farblose Lösung.

Wolframbromidchloride. WBr_6 vereinigt sich nach Defacqz[142]) mit WCl_6 in zwei Verhältnissen: Bei Einwirkung von flüssigem Bromwasserstoff in geschlossenem Rohr auf WCl_6 entsteht $WCl_6 \cdot WBr_6$, eine olivengrüne kristallisierte, hygroskopische Substanz, die sich in vielen organischen Flüssigkeiten löst und von Wasser zersetzt wird. Führt man dieselbe Reaktion bei 60° bis 70° aus, so erhält man $WCl_6 \cdot 3WBr_6$, eine der vorigen Verbindung ähnliche Kristallmasse, die bei 232° schmilzt und sonst sehr ähnliche Eigenschaften besitzt.

Die **Oxybromide von W^{VI}** sind Analoga der Oxychloride.

Wolframoxytetrabromid $WOBr_4$ kann nach den folgenden Verfahren gewonnen werden:

1. Erhitzen gleicher Teile Wolfram und Wolframdioxyd in Bromdampf (Roscoe[52])); daneben entsteht WO_2Br_2.

2. Einwirkung von Bromdampf auf ein stark erhitztes Gemisch von WO_3 und Kohle, wobei gleichzeitig WO_2Br_2 entsteht (Bonnet[10]), v. Borck[21])).

3. Erhitzen von Wolfram in lufthaltigem Bromdampf; es entsteht gleichzeitig WBr_5 und WO_2Br_2 (Blomstrand[35])).

4. Rasches Erhitzen von WO_2Br_2, das nach der Gleichung $2WO_2Br_2 \rightarrow WO_3 + WOBr_4$ zerfällt (Blomstrand[35])).

Bei den ersten drei Verfahren kann $WOBr_4$ von dem weniger flüchtigen WO_2Br_2 durch vorsichtige Destillation getrennt werden.

$WOBr_4$ bildet braunschwarze, glänzende Kristallnadeln; sein Dampf ist gelbrot nach Roscoe, braunrot nach Blomstrand. Es schmilzt bei 277° und siedet bei 327°; es ist sehr zerfließlich und zersetzt sich mit Wasser sofort[52]).

*) Man sollte gelbes $WO_3 \cdot aq$ erwarten, doch wirkt vielleicht HBr sogleich reduzierend.

Wolframdioxydibromid WO_2Br_2 bildet sich neben $WOBr_4$ nach den drei ersten der dort angegebenen Verfahren. Es wird ferner dargestellt:

1. durch Überleiten von Bromdampf über erhitztes WO_2 (v. Borck[21]), Roscoe[52]) oder über blaues Wolframoxyd[21]),

2. durch Erhitzen von (sauerstoffhaltigem) Wolframsulfid in Bromdampf*)[21]),

3. durch Überleiten von Dämpfen des WBr_5 über WO_3[52]). Auch soll es nach Schulze[66]) durch Erhitzen von WO_3 mit verschiedenen Bromiden entstehen.

WO_2Br_2 hat einen hellrotbraunen Dampf, der sich zu schwarzen, prismatischen Kristallen verdichtet, die nach Erkalten durchsichtig hellrot (mit gelbem Pulver) sind (Roscoe). Nach Blomstrand bildet WO_2Br_2 messinggelbe oder musivgoldähnliche Kristallschuppen. Es verflüchtigt sich — ohne zu schmelzen — nahe der Rotglut, wobei es teilweise in WO_3 und $WOBr_4$ zerfällt. Kaltes Wasser bewirkt keine Zersetzung.

Wolframhexajodid oder entsprechende Oxyjodide sind nicht bekannt.

Wolframtrioxyd und seine Hydrate, die Wolframsäuren.

Das Wolframtrioxyd (Wolframsäureanhydrid) vereinigt sich mit Wasser zu verschiedenen Hydraten, die den Charakter echter Säuren besitzen und hier im Zusammenhang mit dem Anhydrid behandelt werden sollen. Die Beziehungen dieser Hydrate, der freien Wolframsäuren, zu den Wolframaten werden im nächsten Abschnitt (S. 791) besprochen werden.

Abscheidung von Wolframsäure aus den Wolframmineralien und Reindarstellung der Wolframsäure.

Als Ausgangstoffe für die Herstellung von Wolframverbindungen kommen praktisch ausschließlich Wolframit, Hübnerit und Scheelit in Betracht, deren nähere Charakteristik auf S. 717 gegeben ist. Aus diesen gewinnt man zunächst Wolframate oder Wolframsäure in rohem Zustand, die dann je nach den beabsichtigten Zwecken weiter zu reinigen sind.

Gewinnung der Rohprodukte.

Scheelit — $CaWO_4$ — ist durch Salpetersäure und Salzsäure leicht zersetzbar und gibt so unmittelbar Wolframsäure (Nordenskjöld[36]).

Wolframit — $(Fe, Mn)WO_4$ — (und Hübnerit $MnWO_4$) sind weniger leicht zu verarbeiten; über das Verhalten zu Aufschlußmitteln macht Weiß[203]) folgende Angaben: Wolframit (grobes Pulver) wird von konzentrierter Salz-, Fluß- und Salpetersäure kaum, nur langsam von Königswasser und unvollständig beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Wässerige Natronlauge greift gar nicht an**), festes Ammoniumfluorid beim Glühen wenig, und schmelzendes Kaliumbisulfat wirkt nur langsam ein; einen schnellen und vollständigen Aufschluß dagegen erzielt man beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat (150 Proz. und 250 Proz.) sowie beim

*) Siehe die analoge Darstellungsmethode für Oxychlorid (S. 780).

**) Nach Hempel[185]) können jedoch Wolframmineralien mit Ätzalkalilaugen unter Zusatz von Ätzkalk unter Druck aufgeschlossen werden. Der Kalk bindet zunächst die Verunreinigungen.

Glühen mit Ätzkalk (100 Proz.), Gemischen von Ätzkalk (100 Proz.) und Calciumchlorid (40 Proz.) oder Natriumchlorid, oder Calciumcarbonat (100 Proz.) und Natriumchlorid (40 Proz.), sowie mit Calciumchlorid allein. Bei Anwendung der Kalksalze tritt meist nur schwaches Sintern ein, trotzdem ist die Masse durch Säuren leicht und vollständig zersetzbar. Magnesiaverbindungen sind zum Aufschluß nicht zu gebrauchen, weil sich geschmolzene, durch Säure kaum angreifbare Magnesiumwolframate bilden*).

Ein wohl nur in kleinem Maßstabe anwendbares Verfahren zur Gewinnung von Wolframsäure aus ihren Erzen schlagen Jannasch und Leiste[259]) vor; sie erhitzen das Mineral unter Zusatz von Quarz im Tetrachlorkohlenstoffstrom und zersetzen das überdestillierende Wolframchlorid mit Säuren.

Aufschlußverfahren. Durch den Aufschluß soll die Wolframsäure des Minerals nicht nur in eine lösliche Form übergeführt werden, sondern auch gleichzeitig möglichst weitgehend von den übrigen Mineralbestandteilen (Fe, Mn, Ca, Nb, Ta, Si, P, Sn, Vd, Mo) getrennt werden.

Aufschluß mit Königswasser.

Kleine Mengen von feingepulvertem Wolframit können durch intensive Behandlung mit Königswasser zersetzt werden, was den Vorteil bietet, daß die abgeschiedene Wolframsäure keine Gelegenheit zur Aufnahme von Alkalien hat. Eisen, Mangan usw. gehen in Lösung (Riche[28]), Persoz[43])).

Aufschluß mit Alkalicarbonaten.

Das einfachste und zurzeit wohl auch technisch wichtigste Aufschlußverfahren ist das Schmelzen mit Natriumcarbonat**). Auch Kaliumcarbonat allein sowie im Gemisch mit Natriumcarbonat oder Ätzalkalien sind dort, wo der Preis des Aufschlußmittels keine Rolle spielt, natürlich brauchbar und ebenso Salpeter allein oder in Gemischen mit Carbonaten, doch kann der früher vielfach vorgeschlagene Zusatz von Oxydationsmitteln (KNO_3) höchstens die Manganatbildung fördern und ist deswegen eher zu vermeiden. Im kleinen wird der Aufschluß in eisernen oder hessischen Tiegeln vorgenommen, im großen in Flammöfen mit eiserner oder basischer (Kalk- oder Magnesia-) Sohle. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, wobei Alkaliwolframat (nebst etwa vorhandener Kieselsäure, Phosphorsäure) in Lösung geht, während Eisen, Mangan, Kalk sowie auch Tantal, Niob und Zinn unlöslich zurückbleiben. Gelöstes Manganat kann durch Kochen eventuell unter Zusatz von Ammoniumsalzen oder Alkohol leicht entfernt werden. Das oben erwähnte Aufschlußverfahren von Hempel[185]) mit Ätzalkali und Kalk in Lösung unter etwa 6 Atmosphären Druck soll bereits in größerem Umfang in der Technik in Aufnahme gekommen sein.

Die mehr oder weniger stark alkalischen Wolframatlösungen können in sehr verschiedener Weise weiter verarbeitet werden:

Entweder dampft man sie einfach ein und läßt $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ auskristallisieren[49]); oder man neutralisiert die heiße Lösung beinahe mit HNO_3 oder HCl und läßt dann Natriumparawolframat auskristallisieren[31, 34]). Über die Abscheidung von WO_3 daraus siehe S. 787.

*) Bei Nicolardot (S. 716, Anm. *)) wird S. 49 angegeben, daß Magnesiumchlorid Wolframit völlig aufschließt.

**) Es genügt nach Scheibler[34]) bereits $^1/_3$ des angewandten Minerals, doch werden wohl meistens viel größere Mengen benutzt.

Nach anderen Verfahren[9, 28]) wird die siedende Lösung mit Salzsäure übersättigt und gekocht, wobei gelbe Wolframsäure, aber nie frei von Alkali, ausfällt; die Fällung darf nicht in der Kälte erfolgen, weil sonst durch Bildung von Metawolframsäure erhebliche Verluste entstehen.

Man kann auch aus der alkalischen Lösung durch ein Calciumsalz Calciumwolframat ausfällen, dieses — zuletzt mit Kalkwasser — vollständig auswaschen und durch Kochen mit überschüssiger Salz- oder Salpetersäure*) zersetzen, wobei zweckmäßig die Lauge gelegentlich abgegossen und durch frische Säure ersetzt wird[9, 34]).

Aufschluß mit Bisulfat.

Nach einem Patent von Clotten[148]) wird Wolframit zuerst mit Natriumbisulfat allein, dann unter Zusatz von Kalk oder Calciumsalzen geschmolzen; ähnlich arbeitet man nach einem Patent von Brandenburg und Weyland[149]). Die weitere Verarbeitung der Schmelze ist wenig verständlich beschrieben; über die Brauchbarkeit des Verfahrens ist nichts bekannt geworden, sein Vorzug bestände in der Verwendung eines billigen Rohstoffs, sowie in wirksamer Entfernung von Kieselsäure.

Aufschluß mit Calciumverbindungen.

Nach Wöhler wird Wolframitpulver mit zwei Teilen Calciumchlorid geschmolzen, die Masse durch Wasser von $CaCl_2$, $FeCl_3$ und $MnCl_2$ befreit und das zurückbleibende Calciumwolframat durch Säuren zersetzt (s. oben). Jean[54]) benutzte dagegen 30 Proz. $CaCO_3$ und 30 Proz. NaCl, während Weiß[203]) mit

100 Wolframit, 100 $CaCO_3$, 40 NaCl
100 „ 200 $CaCO_3$, 20 NaCl
100 „ 25 $CaCO_3$, 25 $CaCl_2$

bei 600° bis 700° gute Aufschlüsse erzielte, die bei unmittelbarer Zersetzung mit Säure Wolframsäure lieferten.

Nach diesen Aufschlußverfahren tritt keine Schmelzung, sondern nur eine Sinterung ein, und da dies technisch — wegen der Zerkleinerung — von Vorteil ist, die Calciumverbindungen auch sehr billig sind, so dürfte sich die Anwendung von Calciumverbindungen vielleicht im Großbetriebe einbürgern.

Weitere Aufschließverfahren sind bei Mennicke (S. 716, Anm. ***)) beschrieben.

Reindarstellung von Wolframverbindungen.

Die nach den beschriebenen Verfahren dargestellte Wolframsäure und ihre Salze enthalten zum Teil aus dem Ausgangsstoff, zum Teil aus den Hilfsstoffen Verunreinigungen (Fe, Mn, Ca, Nb, Si, Sn, V, Mo, Alkali), die je nach ihrer Natur und den Ansprüchen, die man an die Reinheit stellt, zu beseitigen sind.

Die Schwierigkeit der Reinigung liegt zum großen Teil darin, daß Wolfram mit den Verunreinigungen — nicht nur mit P_2O_5 oder SiO_2, sondern auch mit Eisen und Mangan — Komplexverbindungen liefert, die nicht mehr die normalen Reaktionen zeigen und deswegen auch nicht auf den üblichen Wegen zu entfernen sind.

*) H_2SO_4 ist wegen Gipsbildung ungeeignet.

Ganz allgemein verwendbar ist das Umkristallisieren der aus den Laugen sich abscheidenden Natriumwolframate, besonders des Parawolframats, das wenig löslich ist, sich aber durch genügenden Alkalizusatz wieder in normales, stark lösliches Salz verwandeln läßt, aus dessen Lösung bei fast vollständiger Neutralisation wieder Parawolframat auskristallisiert.

Eine wirksame Reinigung kann auch durch Auflösen von Wolframsäure in Ammoniak erzielt werden, wobei Niobsäure, Kieselsäure und natürlich auch Metalloxyde zurückbleiben. Aus der genügend konzentrierten ammoniakalischen Lösung scheidet sich Ammoniumparawolframat ab; in der Mutterlauge bleibt Alkali, das auf andere Weise aus der aus Alkaliwolframaten durch Säuren abgeschiedenen Wolframsäure kaum zu entfernen ist, und ferner Kieselsäure und Phosphorsäure, die als Silico- oder Phosphorwolframate vorhanden sind. Das Ammoniumparawolframat kann aus Ammoniak umkristallisiert werden; es liefert beim Glühen Wolframtrioxyd; doch ist es zweckmäßiger, um Spuren von Alkalien zu entfernen, das Ammoniumwolframat mit Salpetersäure zu zersetzen und die Wolframsäure auszuwaschen. Nach Smith und Exner[161]) ist das Umkristallisieren nur wenig wirksam; dagegen werden alle genannten Verunreinigungen erfolgreich entfernt, wenn man das Parawolframat mit Salpetersäure (1 : 1) und wenig Salzsäure zersetzt, die gründlich gewaschene Wolframsäure in Ammoniak wieder löst, Parawolframat auskristallisieren läßt und die Reihenfolge dieser Arbeiten mehrfach wiederholt.

Ein anderer Weg zur Reinigung von Wolframsäure (z. B. von Phosphorsäure) besteht darin, daß man sie mit gelbem Schwefelammonium löst und aus der filtrierten Lösung durch Säuren Wolframtrisulfid fällt (Berzelius).

Persoz[43]) verfuhr folgendermaßen: Rohe Wolframsäure wird in Ammoniak gelöst, die Lösung in zwei Hälften geteilt und aus der einen wieder Wolframsäure gefällt, die nach dem Auswaschen mit der zweiten Hälfte der ammoniakalischen Lösung solange gekocht wird, bis Metawolframsäure entstanden und alle fremden Salze abgeschieden sind. (Die Lösung wird dann durch Säuren nicht mehr gefällt.) Aus der klar filtrierten Lösung wird durch viel Salzsäure wieder Wolframsäure abgeschieden, in Ammoniak gelöst und als Ammoniumparawolframat kristallisiert.

Nach Waddell[78]) wird Kieselsäure aus roher Wolframsäure wirksam abgeschieden, wenn man mit $KHSO_4$ bis zum ruhigen Fließen erhitzt und dann das Natriumwolframat mit Wasser in Lösung bringt.

Eine lange Zeit nicht bekannte Verunreinigung der Wolframmineralien und demnach zahlreicher Wolframpräparate ist — wie H. Traube[118a]) nachwies — das Molybdän, für dessen Abscheidung Waddell[78]) kein besseres Verfahren finden konnte als das Rosesche, nämlich Behandlung einer salzsauren, weinsauren Wolframsäurelösung mit Schwefelwasserstoff, wodurch allein Molybdänsulfid gefällt wird. Für größere Mengen ist aber dies Verfahren nicht anwendbar, so daß Friedheim und Meyer[96]) ein neues ausarbeiteten: Darnach wird das käufliche Natriumwolframat in Lösung mit Salzsäure fast neutralisiert, so daß Parawolframat auskristallisiert; hierdurch entfernt man bereits $^4/_5$ des vorhandenen Molybdäns; dann teilt man die Lösung des Wolframats in zwei Teile, fällt aus dem einen — wie bei Persoz — die Wolframsäure und kocht damit den zweiten Teil der Lösung, bis vollständige Umwandlung in Metawolframat eingetreten ist. In diese Lösung leitet man Schwefelwasserstoff, wobei alles Molybdän mit wenig Wolfram ausfällt; die reine Wolframsäure kann nach bekannten Verfahren gewonnen werden.

Ausführliche Angaben über die vollständige Reindarstellung von Wolframpräparaten finden sich in den neueren Arbeiten über das Atomgewicht des Wolframs (vgl. S. 702 ff.).

Herstellung gelber Wolframsäure aus Wolframaten.

Sowohl bei der Verarbeitung von Wolframmineralien wie bei der Reinigung von Wolframpräparaten muß vielfach Wolframsäure aus Wolframaten hergestellt werden; man wünscht dabei möglichst quantitative Ausbeute zu erhalten, sowie ein reaktionsfähiges Produkt, das frei ist von festhaftenden Verunreinigungen und sich gut auswaschen läßt. Um dies zu erreichen, darf die Abscheidung der Wolframsäure aus Wolframaten nie in der Kälte erfolgen, weil sich dabei das schlecht auswaschbare weiße Hydrat bildet*) und außerdem infolge der Entstehung von Metawolframsäure Verluste auftreten können. Zettnow[30, 49]) gibt folgende Vorschriften:

1. Die konzentrierte Lösung von Natriumparawolframat oder auch fein gepulvertes festes Na_2WO_4 oder $3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot aq$ wird in ein siedendes, stark überschüssiges Gemisch von 1 Teil Salzsäure und 1 Teil Wasser mit etwas Salpetersäure (6 bis 10 Proz.) eingetragen; die orangefarbene, sehr voluminöse Säure dekantiert man achtmal mit Wasser, dem bei den letzten Waschungen etwas Salzsäure zugesetzt wird, weil die Wolframsäure, wenn sie einen gewissen Reinheitsgrad erreicht hat, sehr leicht eine kolloidale Lösung bildet und sich dann nicht mehr absetzt. Diese Säure ist leicht in Ammoniak löslich.

2. Man übergießt $1\frac{1}{2}$ Teile gepulvertes normales Wolframat oder 3 Teile Parawolframat in einer Porzellanschale mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt unter Umrühren zum Sieden, bis sich Schwefelsäure verflüchtigt; nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und dekantiert wiederholt, zuletzt unter Schwefelsäurezusatz, um Kolloidbildung zu vermeiden. Die ausgewaschene Säure wird nochmals mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und wieder gewaschen, sodann an der Luft getrocknet. Sie ist zitronengelb mit einem Stich ins Grünliche, natriumfrei, wasserhaltig, sehr leicht löslich in Alkalicarbonaten, aber ziemlich wenig löslich in Ammoniak.

Da die ausgefällte gelbe Wolframsäure sich mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln nur schlecht filtrieren läßt, so wird sie besser durch Dekantieren ausgewaschen; ihre bereits erwähnte Neigung zur Kolloidbildung nach dem Auswaschen der Salze der Lauge kann nach Scheibler[34]) überwunden werden durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Einleiten von Dampf. Will man sie jedoch möglichst frei von allen Elektrolyten haben, so muß man mit reinem Wasser waschen und, wenn die Säure sich nicht mehr absetzt, einen elektrischen Strom zwischen Platinelektroden durchleiten (Spannung 110 V.), der etwa gebildetes Wolframsäurekolloid an die Anode führt und so das Absitzen beschleunigt. Da die Lauge bereits fast reines Wasser ist, wenn eine künstliche Beschleunigung des Absitzens erforderlich wird, so ist der hindurchgehende Strom minimal. Bei Anwendung von Filterpressen (für größere Mengen) ist dies Hilfsmittel natürlich überflüssig.

Wolframtrioxyd, Wolframsäureanhydrid, WO_3. Diese Verbindung bildet sich beim Entwässern der Wolframsäurehydrate durch Glühen, beim starken Erhitzen von Wolframmetall, niederen Oxyden, Sulfiden und allen anderen

*) Nähere Angaben über diese Reaktion siehe S. 790.

Verbindungen mit flüchtigen Bestandteilen an der Luft, sowie beim Verglühen von Wolframaten flüchtiger Basen. Zur Darstellung glüht man das nach den Angaben des vorigen Abschnittes gewonnene gelbe Wolframsäurehydrat oder Ammoniumparawolframat; jenes liefert ein amorphes Produkt, dieses Pseudomorphosen nach dem Ammoniumsalz.

Bei starkem Glühen wird WO_3 kristallinisch; nach Schafarik[41]) gibt es dabei eine Kruste klarer, diamantglänzender, weingelber Kristalle, auch entstehen dabei durch Sublimation deutliche Kristalle (Bernoulli[31])); im HCl-Strom bei hoher Temperatur erhielt Debray[40]) dunkelolivgrüne Prismen, Schafarik blaßgelbe Nadelsterne. Kristallisiertes WO_3 entsteht nach Nordenskjöld[36]) auch beim Schmelzen des Hydrats mit Borax oder nach Debray (in dunkelolivgrünen rechtwinkligen Prismen) bei starkem Erhitzen eines Gemisches von Na_2WO_4 und Na_2CO_3 im HCl-Strom. Die Grünfärbung der Kristalle ist wohl auf eine geringfügige Reduktion zurückzuführen oder auf einen Alkaligehalt.

Physikalische Eigenschaften. Die Kristalle von WO_3 sind nach Nordenskjöld rhombisch, vom Achsenverhältnis 0,6966 : 1 : 0,4026. Amorphes Wolframtrioxyd ist ein zitronengelbes, zartes Pulver, das sich beim Erhitzen immer dunkelorange färbt; eine sehr häufig beobachtete grünliche Färbung ist nach Roscoe[52]) auf einen kleinen Alkaligehalt zurückzuführen. WO_3 zeigt bisweilen Tribolumineszenz (Karl[191])).

Die älteren Angaben über die Dichte sind durchweg zu niedrig; für amorphes WO_3 fand Karsten $d = 7{,}13$, Zettnow[49]) bei 17° 7,16, Smith und Exner[161]) 7,157; für Kristalle bestimmte Zettnow $d_{17°} = 7{,}232$. Die spezifische Wärme von WO_3 ist nach Regnault[13]) zwischen 8° und 98° 0,0798, nach Kopp[44]) 0,0894. Neuere Bestimmungen von Russell[241]) bei tiefen und mittleren Temperaturen lieferten die folgenden Werte:

Temperaturgrenzen	Spez. Wärme	Molarwärme
−189° bis −80,9°	0,0442	10,25
− 75,8° bis 0°	0,0678	15,73
+ 2,3° bis +46,6°	0,0783	18,16

Nach Riche[28]) schmilzt WO_3 leicht im Gebläse; der Schmelzpunkt scheint bei etwa 1300° bis 1400° zu liegen. Versuche von Weiß[203]), das Wolframtrioxyd im elektrischen Lichtbogen in einem Kohletiegel einzuschmelzen, ergaben eine zähflüssige und wegen des vorhandenen Kohlenstoffs stets stark reduzierte Masse. Nach den Angaben über Sublimation (s. oben) scheint es nicht allzu schwierig flüchtig zu sein. Nach Read[107]) ist es bei 1750° noch unverändert*). Die magnetische Suszeptibilität von WO_3 ist nach Wedekind und Horst[292]) bei 15° $\varkappa \cdot 10^6 = 0{,}808$.

In Wasser ist WO_3 völlig unlöslich; es ist demnach auch ohne Geschmack oder Einwirkung auf Indikatoren. In den verschiedenen Lösungsmitteln, die Wolframsäurehydrat verhältnismäßig reichlich aufnehmen (s. unten), ist das geglühte Anhydrid viel schwieriger löslich; verhältnismäßig leicht wird es von allen Alkalien unter Wolframatbildung aufgenommen. Nach Weiß[203]) löst es sich auch reichlich in geschmolzenem Kryolith und natürlich auch in allen alkalischen Schmelzen. Über Verhalten von WO_3 im Licht vgl. Benrath[321]).

*) Thermochemische Werte s. S. 800.

Chemische Eigenschaften. Über den Charakter von WO_3 als Säureanhydrid siehe den Abschnitt Wolframate (S. 791), über seine Komplexbildung im Kapitel „Heteropolysäuren". Über das Verhalten von WO_3 gegen Reduktionsmittel vgl. bei Wolframmetall und den niederen Oxyden, gegen Halogene und Halogenverbindungen bei den Wolframhalogeniden*), gegen Stickstoff, Ammoniak bei den Nitriden, gegen Schwefel, S_2Cl_2, $SOCl_2$ bei den Sulfiden und Chloriden usw. Bemerkenswert ist, daß WO_3 sich im Salzsäurestrom bei etwa 500° vollständig verflüchtigen und so von vielen Elementen trennen läßt.

Wolframtrioxydhydrate, Wolframsäuren. Eine unmittelbare Aufnahme von Wasser durch Wolframtrioxyd findet nicht statt; die Wolframtrioxydhydrate können nur aus den Wolframaten gewonnen werden. Allein es gibt nicht etwa ebenso viele Wolframsäuren, wie es Wolframate verschiedener Zusammensetzung gibt; vielmehr kann man scharf nur unterscheiden die normale Wolframsäure, das unlösliche Wolframtrioxydhydrat, und die Metawolframsäure, lösliches Wolframtrioxydhydrat; diese wird im Zusammenhang mit den Metawolframaten S. 827 besprochen, während hier nur die erste, von der sich alle anderen Wolframate ableiten, ihren Platz findet.

Normale Wolframsäure, unlösliches Wolframtrioxydhydrat. Aus den gewöhnlichen Wolframaten erhält man durch Säuren je nach den Versuchsbedingungen weiße oder gelbe Wolframhydroxyde, die aller Wahrscheinlichkeit nach als verschiedene Hydrate derselben normalen Säure zu betrachten sind.

Gelbes Hydrat $WO_3 \cdot H_2O = H_2WO_4$ erhält man bei der Zersetzung aller normalen und sauren Wolframate durch Säuren in der Hitze; die genaue Arbeitsweise ist bereits auf S. 787 beschrieben worden. Die angegebene Zusammensetzung (7,2 Proz. H_2O) hat die Substanz nach dem Trocknen an der Luft oder neben Schwefelsäure (Laurent[15]), Riche[28]), Forcher[39])). Die Verbindung ist gelb, amorph**). In Wasser ist das Hydrat sehr wenig löslich; nach Wells[181]) hat die bei 25° gesättigte wässerige Lösung das spezifische Leitvermögen $\varkappa = 10{,}3 \times 10^{-6}$. In Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure von der Dichte 1,02, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure ist das Hydrat unlöslich, etwas löslich in konzentrierter Salzsäure, ziemlich reichlich löslich dagegen in alkoholischer Salzsäure und besonders in Flußsäure, worüber Bernhardi-Grisson[206]) folgende Angaben macht:

Lösungsmittel	Temp.	g WO_3 in 100 g Lösung
Flußsäure (40 Proz. HF)	25°	44,75
„ „	50°	53,7
Salzsäure (38 Proz. HCl)	50°	0,36
„ „	80°	0,75
Alkohol. Salzsäure (Konzentration unbekannt)	25°	5,8
	78°	9,8

*) WO_3 läßt sich nach Bourion[190]) vollständig in einem Chlorstrom, der wenig S_2Cl_2 enthält, verflüchtigen und so von vielen Elementen trennen.

**) Nach Biltz u. Vegesack[208]) und L. Wöhler[207]) scheidet sich aus kolloidalen Wolframsäurelösungen nach sehr langem Stehen kristallinische oder kristallisierte Wolframsäure ab; es fehlen alle näheren Angaben darüber.

Die Reaktionsfähigkeit dieses Hydrats ist natürlich viel größer als die des geglühten Oxyds.

Das durch heiße konzentrierte Schwefelsäure hergestellte gelbe Wolframsäurehydrat enthält nach Zettnow[49]) sehr wechselnde Wassermengen, durchweg jedoch weniger als der Formel H_2WO_4 (7,2 Proz. H_2O) entspricht; bei 200° sind darin noch 1,74 Proz. H_2O enthalten; es ist kaum anzunehmen, daß gesonderte niedrige Hydrate existieren.

Weißes Hydrat $WO_3 \cdot 2H_2O$ entsteht bei der Zersetzung von Wolframatlösungen durch Säuren in der Kälte, wobei stets erhebliche Mengen Metawolframsäure gleichzeitig gebildet werden (Anthon[9]), Riche[28])); die Abscheidung erfolgt nach Lottermoser[285]) allmählich und ist ein autokatalytischer Vorgang. Ebenso erhält man es — mehr oder weniger schnell — bei Einwirkung feuchter Luft auf Wolframchloride und -oxychloride (WCl_6, WCl_5, $WOCl_4$), bisweilen in Pseudomorphosen (Roscoe[52]), Forcher[39])).

$WO_3 \cdot 2H_2O$ bildet weiße voluminöse Niederschläge, die sich etwas in reinem Wasser lösen; die Lösungen reagieren sauer und schmecken bittersüß; verschiedene Angaben („Durchlaufen", Verhinderung der Auflösung durch Säuren) lassen darauf schließen, daß dies Hydrat — ganz ähnlich wie das gelbe — sehr leicht kolloidale Lösungen bildet (vgl. unten).

Wird dies Hydrat über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so bleibt es weiß und hat die Zusammensetzung $WO_3 \cdot H_2O$; bei 100° hält es noch etwa $^1/_2 H_2O$ zurück (Braun[45])). Bei Behandlung mit Säuren, besonders leicht in der Wärme, geht es in gelbes Hydrat über (Entwässerung). Das weiße Hydrat enthält nach Marignac[38]) bei Herstellung aus Wolframaten immer beträchtliche Mengen Alkali und wäre nach diesem Autor als ein sehr saures Wolframat zu betrachten, zumal da ähnliche alkalihaltige Produkte beim Kochen von gelbem Hydrat mit Alkaliwolframaten entstehen. Nach älteren Autoren ist die zur Fällung verwendete Säure nicht vollständig auszuwaschen. Diese Erscheinungen sowie die erwähnte Neigung zur Kolloidbildung lassen darauf schließen, daß das weiße Hydrat eine typische Adsorptionsverbindung (nach van Bemmelen) ist; gegen Marignacs Auffassung spricht besonders die Bildung durch Hydrolyse der Chloride. Vielleicht ist das weiße Hydrat als Hydrogel des gelben Hydrats (eines echten Hydroxyds) zu betrachten.

Kolloidale Wolframsäure (vgl. auch den Abschnitt „Kolloidchemie des Wolframs" S. 862).

Bei der Behandlung der soeben beschriebenen Hydrate von Wolframtrioxyd mit Wasser sowie durch äußerst feines Zerreiben von WO_3 (Wegelin[280])) kann man kolloidale Lösungen der Wolframsäure erhalten, und ebenso entstehen diese auch (nach Graham[37a])), wenn verdünnte Wolframatlösungen (z. B. eine 5proz. Lösung von Natriumwolframat) vorsichtig mit verdünnten Säuren (HCl) in geringem Überschuß versetzt werden; es bleibt dann die Fällung von Wolframsäurehydrat aus, und beim Dialysieren (unter mehrfachem Zusatz von Salzsäure) verbleibt eine Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren, Salze oder Alkohol nicht gefällt wird. Beim Eindampfen gibt sie eine gelatineähnliche Masse, die bis 200° erhitzt werden kann, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, bei Rotglut aber unter Verlust von 2,42 Proz. Wasser unlöslich wird. Die eingetrocknete Masse gibt mit Wasser eine

schwere Flüssigkeit, die mit Natriumcarbonat aufbraust und bitter und adstringierend schmeckt.

Gehalt an WO_3:	5	20	50	66,5	79,8 Proz.
Spez. Gew. (19°):	1,0475	1,2168	1,8011	2,396	3,243.

Von Sabanejeff[121]) ist später dann bestritten worden, daß die nach Graham dargestellte Flüssigkeit kolloidale Wolframsäure enthält; zwar konnte er Grahams Beobachtungen weitgehend bestätigen, aber er fand, daß bei der Wolframsäure stets erhebliche Mengen von Alkali zurückbleiben, von dem sie auch durch Säureüberschuß nicht zu trennen ist; er betrachtete deswegen Grahams Flüssigkeit als eine Lösung von Natriummetawolframat und ihren Verdampfungsrückstand als amorphes Natriummetawolframat. Auch Biltz und Vegesack[208]) fanden in lange dialysierten Lösungen noch Alkali, und zwar $2Na_2O$ auf $11WO_3$, nahmen aber trotzdem darin kolloidale Wolframsäure an. Eine Entscheidung über die entgegengesetzten Ansichten ist zurzeit nicht zu treffen, da ohne Zweifel zwischen den Lösungen der kolloidalen Wolframsäure und des Natriummetawolframats eine große Ähnlichkeit vorhanden ist.

Die durch Peptisation von Wolframsäurehydraten entstehenden Lösungen sind dagegen jedenfalls rein kolloidal und enthalten nach den optischen Untersuchungen von Diesselhorst und Freundlich[310]) stäbchenförmige Teilchen.

Man findet gelegentlich auch die Ansicht vertreten, daß die mit Mineralsäure versetzten Wolframatlösungen, aus denen sich nicht immer ein Niederschlag abscheidet, freie Wolframsäure enthalten; so fand z. B. Pissarjewsky[140]) die Wärmetönung bei Neutralisation einer solchen Lösung mit Natriumhydroxyd zu 13698 cal und bezeichnete diese Größe als Neutralisationswärme der Wolframsäure H_2WO_4. Auch diese Auffassung ist mit der ursprünglichen Grahamschen nicht unvereinbar, denn es liegt die Möglichkeit vor, daß in der Tat bei Zusatz von Säuren zu Wolframatlösungen zuerst freie Wolframsäure oder Polywolframsäure gebildet wird, die erst allmählich in ein Kolloid übergeht. Zugunsten dieser Annahme lassen sich Versuche von Wasiljewa[242]) über die Lichtempfindlichkeit solcher Lösungen deuten. Eine mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzte Natriumwolframatlösung wird in Gegenwart organischer Stoffe (z. B. Glucose) beim Belichten blau. Diese Fähigkeit geht allmählich verloren, und zwar nach dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion, die in 0,25-molarer Lösung bei 20° nach 3 Tagen praktisch beendet ist. Durch Erwärmen wird die Lichtempfindlichkeit der Lösungen wieder hergestellt. Auch die Absorptionsspektra frischer und alter Lösungen sind verschieden, und zwar absorbieren die frischen stärker; auch hier stellt Erwärmen den ursprünglichen Zustand wieder her. Über die Natur dieser Umwandlungsvorgänge kann man jedoch nur die bereits oben geäußerten oder ähnliche Vermutungen aufstellen.

Wolframate.

Ganz ähnlich wie die Molybdänsäure ist auch die Wolframsäure imstande, sich mit den Basen in sehr mannigfachen Verhältnissen zu Salzen, den Wolframaten, zu vereinigen. Während bei der Schwefelsäure das neutrale und das einfach saure Salz die wichtigste Rolle spielen, während bei den

Chromaten nur ganz einfache Verhältnisse zwischen Basis und Säure vorkommen, sind bei Molybdän- und Wolframsäure die Neutralsalze ziemlich untergeordnet, und ganz ähnlich, wie es für die Chromsäure so charakteristisch ist, existieren bei ihnen echte saure Salze, d. h. solche, die neben Metall noch ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, im festen Zustande überhaupt nicht. Im stärksten Maße tritt dagegen die Autokomplexbildung auf: Molybdän- und Wolframsäure sind die vorzüglichsten Vertreter der Isopolysäuren; zugleich aber bilden sie auch die typischesten und beständigsten Heteropolysäuren.

Die Vielheit der wolframsauren Salze veranlaßte 1847 Laurent[15]), eine Einteilung in sechs Klassen vorzunehmen, die nicht nur durch ihre Zusammensetzung, sondern auch dadurch gekennzeichnet sein sollten, daß die aus ihnen abgeschiedenen Wolframsäuren individuelle Verschiedenheiten zeigten, die sie selbst nach dem Glühen beibehielten, so daß jede dieser Säuren bei Behandlung mit Basen den Salztypus wieder erzeuge, aus dem sie hergestellt wäre.

Nur in geringem Umfange konnten spätere genaue Untersuchungen Laurents Ansichten bestätigen; man erkannte — insbesondere durch die Arbeiten von Marignac, Scheibler und Riche —, daß nur zwei verschiedene Säuren unterschieden werden können: die gelbe, in Wasser unlösliche Wolframsäure, die durch Säuren aus den neutralen, den Para-, Di- und Triwolframaten abgeschieden wird, und die wasserlösliche kristallisierbare Metawolframsäure, die aus den Metawolframaten und vielleicht aus einigen noch säurereicheren Salzen entsteht. Dementsprechend unterscheidet man jetzt nur zwei große Gruppen: die gewöhnlichen Wolframate und die Metawolframate, deren Beziehungen äußerlich nicht unähnlich denen der Ortho-, Pyro- und Metaphosphate zueinander erscheinen.

Gerechtfertigt wird diese Einteilung besonders dadurch, daß die Ionenreaktionen der Metawolframsäure ganz erheblich von denen aller anderen Wolframate abweichen, während diese alle gleiche Reaktionen zeigen, einerlei ob neutrale oder saure Wolframate vorhanden sind.

Auch in den Bildungsverhältnissen scheint ein Unterschied sich auszusprechen: Soweit man aus den vorhandenen Angaben erkennen kann, hängt es — abgesehen von der Löslichkeit der betreffenden Stoffe — bei den gewöhnlichen Wolframaten lediglich von den Mengenverhältnissen von Basis zu Wolframsäure ab, welches Wolframat sich aus einer Lösung abscheidet, so zwar, daß mit relativer Erhöhung des Wolframsäuregehalts auch der Wolframsäuregehalt des auskristallisierenden Stoffes zunimmt; allerdings sind die sehr wünschenswerten genaueren Bestimmungen dieser Gleichgewichte noch nicht ausgeführt. Metawolframate entstehen dagegen auf diesem Wege — Zusatz von WO_3 oder fremden Säuren zu Wolframaten — bei Zimmertemperatur nicht stets und nicht quantitativ, wohl aber bei Siedetemperatur. Demnach scheint es, als ob die Bildung von Metawolframaten eine langsam verlaufende Reaktion sei, während die Umwandlungen der anderen Wolframate mit erheblicher Geschwindigkeit stattfinden. Der tatsächlich bestehende Unterschied zwischen beiden Gruppen von Wolframaten wäre dann durch die Reaktionsgeschwindigkeit ihrer Bildung und Umwandlung bedingt, während — ohne Rücksicht auf den Zeitfaktor — aller Wahrscheinlichkeit nach die chemische Massenwirkung uneingeschränkt zur Geltung kommt.

In bezug auf die grundsätzliche Verschiedenheit von gewöhnlichen und Metawolframaten ist auch noch von Interesse die Beobachtung von Rosen-

heim und Itzig[141]), daß „gewöhnliche" Wolframate die optische Drehung von Weinsäure und Tartraten stark verändern, während Metawolframate nicht in dieser Weise wirken.

Zur Erklärung der besonderen Stellung der Metawolframate gegenüber den anderen Wolframaten können verschiedene Tatsachen herangezogen werden, die darauf deuten, daß das in ihnen enthaltene Wasser eine besondere Rolle spielt.

Bereits Marguerite[14]) und Scheibler[34]) beobachteten, daß alle Metawolframate einen Teil ihres Wassers hartnäckig zurückhalten und daß beim Vertreiben dieses Wassers bei höherer Temperatur der Rückstand unlöslich wird, auch seine übrigen charakteristischen Eigenschaften völlig eingebüßt hat — kurz nicht mehr Metawolframat ist. Friedheim[71]) untersuchte das Verhalten des Wassers systematisch und fand dabei das Folgende:

$K_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$ $(5H_2O)$ | verlieren bei 100° alles Wasser
$(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$ $(6H_2O)$ | bis auf ein Mol

$Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$
$BaO \cdot 4WO_3 \cdot 9H_2O$
$MnO \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$
$CdO \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$
$PbO \cdot 4WO_3 \cdot 5H_2O$
} verlieren bei 100° das Wasser bis auf drei Mole und enthalten, abgesehen vom Pb-Salz, bis 220° noch 1 Mol H_2O

$Ag_2O \cdot 4WO_3 \cdot 3H_2O$ verliert bei 100° kaum Wasser.

In Übereinstimmung mit den älteren Autoren zog er daraus den Schluß, daß Wasser — und zwar wahrscheinlich 1 Mol — zum Bestande der Metawolframatmolekel gehört.

Weiter entwickelt wurde dieser Gedanke durch Copaux[201]) auf Grund ganz anderer Erscheinungen. Copaux fand, daß mehrere Metawolframate (Säure, K-, Ba-, NH_4-Salz) mit echt komplexen Phosphorsäure-, Kieselsäure- und Borsäurewolframaten strenge Isomorphie zeigen und schloß hieraus auf analoge Konstitution*); in der Tat sind nun zwischen den isomorphen Stoffen formal analoge Formeln zu erhalten, wenn man die übliche Metawolframatformel versechsfacht und $[3H_2O]$ darin als komplexbildendes Oxyd (analog P_2O_5, SiO_2, B_2O_3) annimmt. Dann erhält man folgende isomorphen Gruppen:

$$6[BaO \cdot 4WO_3 \cdot 9{,}5H_2O] = \begin{cases} B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 5BaO \cdot 54H_2O \\ (3H_2O) \cdot 24WO_3 \cdot 6BaO \cdot 54H_2O \end{cases}$$

$$6[H_2O \cdot 4WO_4 \cdot 9{,}5H_2O] = \begin{cases} P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 3H_2O \cdot 48H_2O \\ SiO_2 \cdot 24WO_3 \cdot 4H_2O \cdot 48H_2O \\ (3H_2O) \cdot 24WO_3 \cdot 6H_2O \cdot 48H_2O \end{cases}$$

$$6[K_2O \cdot 4WO_3 \cdot 6{,}5H_2O] = \begin{cases} B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 5K_2O \cdot 36H_2O \\ (3H_2O) \cdot 24WO_3 \cdot 6K_2O \cdot 36H_2O \end{cases}$$

$$6[(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O] = \begin{cases} B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 5(NH_4)_2O \cdot 52H_2O \\ (3H_2O) \cdot 24WO_3 \cdot 6(NH_4)_2O \cdot 45H_2O \end{cases}$$

Überraschend ist, daß nach dieser Formulierung auch in drei Fällen der Kristallwassergehalt der isomorphen Salze gleich wird**). Auch in den Eigen-

*) Die Tatsache, daß hochmolekulare Verbindungen bisweilen auch bei verschiedener Konstitution Isomorphie zeigen, erkennt Copaux an.

**) Ob dies auch noch zutrifft, wenn man die unten besprochenen neueren Formeln von Copaux benutzt, läßt sich ohne weiteres nicht angeben, weil die analytischen Werte nicht ganz eindeutig sind.

schaften findet sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Metawolframaten einerseits, den komplexen Bor-, Kiesel-, Phosphorwolframaten andererseits: beide Gruppen haben analoge Bildungsweisen; die Salze beider sind leicht löslich und gut kristallisierbar; ihre Säuren sind leicht löslich, gut kristallisierbar, sehr zersetzlich und lassen sich durch Äther und Säuren „ausschütteln" (vgl. S. 828); beide Gruppen geben Verbindungen mit Nitraten und fällen Alkaloide. Es hat demnach Copaux' Auffassung der Metawolframsäure als „Hydro-Wolframsäure" $[(3H_2O) \cdot 24WO_3] \cdot (H_2O)_6$, also als echte Heteropolysäure (Komplexsäure des Wassers), etwas entschieden Bestechendes, besonders da diese Auffassung die Sonderstellung der Metawolframate gegenüber den anderen Wolframaten völlig erklären würde.

Gegen Copaux' Konstitutionsformel — nicht gegen seine Grundannahme — spricht nun nach Rosenheim und Kohn[211]) die Tatsache, daß das festgebundene Konstitutionswasser nicht, wie jene Formel erfordern würde, nur $^1/_2$ Mol für jedes $(WO_3)_4$ beträgt, sondern mindestens 1 Mol, vielfach auch 3 Mole, was besonders auch durch die wenig löslichen (kristallwasserfreien) Salze bestätigt wird. Diese beiden Autoren teilen demnach zwar Copaux' Ansicht, daß die Metawolframsäure eine Heteropolysäure des Wassers sei, aber sie zogen eine Formulierung als Aquoverbindung — nach Werner — vor, nämlich

$$\left[WO\begin{matrix}(WO_4)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]H_2 \quad \text{oder} \quad \left[WO\begin{matrix}(WO_4)_3\\(H_2O)\end{matrix}\right]H_2,$$

wonach nur noch unentschieden bliebe, ob dem Komplex 1 Mol oder 3 Mole Wasser angehören; hierbei finden allerdings die eigenartigen Isomorphieerscheinungen keine Erklärung.

Diese und einige andere Einwände Rosenheims[224]) veranlaßten Copaux[223, 243]) zu neuen Untersuchungen, durch die er dann, unter Verwendung eines von Miolati aufgestellten Schemas, zu einer glücklichen Abänderung seiner ursprünglichen Formel geführt wurde. Wie in dem Abschnitt „Heteropolysäuren" näher ausgeführt wird, lassen sich diese nach Miolati formal ableiten von koordinativ gesättigten Säuren, indem deren Sauerstoffatome durch komplexbildende Anionen (WO_4'', W_2O_7'', Mo_2O_7'' usw.) ersetzt werden. Die Basizität der so entstehenden Komplexsäuren ergibt sich als Differenz der Wertigkeit des Zentralatoms und seiner sechs herumgelagerten Gruppen. Es seien z. B. die hypothetischen koordinativ gesättigten Säuren von Phosphor, Silicium und Bor

$$H_7[P^{V}O_6] \qquad H_8[Si^{IV}O_6] \qquad H_9[B^{III}O_6];$$

dann sind die entsprechenden gesättigten Wolframverbindungen:

$$H_7[P(W_2O_7)_6] \qquad H_8[Si(W_2O_7)_6] \qquad H_9[B(W_2O_7)_6].$$

Dementsprechend ist nun nach Copaux[243]) die hypothetische Stammsubstanz der Metawolframsäure das koordinativ gesättigte Wasser

$$H_{10}[H_2O_6]$$

und daraus ergibt sich für die Metawolframsäure selbst die Konstitution

$$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6],$$

die Pfeiffer[337]) noch zu $H_{10}\left[\left((H_2)\begin{matrix}(O'')_4\\(O')_2\end{matrix}\right)(WO_3)_{12}\right]$ aufgelöst hat.

Diese Formel läßt deutlich die Analogie der Metawolframsäure mit den echten Heteropolysäuren hervortreten, die in der oben erwähnten Überein-

stimmung der Bildung und des Verhaltens sowie in den Isomorphieverhältnissen ihre tatsächliche Grundlage findet. Die Metawolframsäure sollte nach dieser Formel zehnbasisch sein; in Wirklichkeit findet man jedoch — wenn man von einem schlecht definierten Quecksilbersalz absieht — nie mehr als sechs von den zehn verfügbaren Wasserstoffatomen durch Metalle vertreten, so daß die neutralen Metawolframate als

$$R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$$

zu formulieren und dementsprechend als 12-Wolframsäure-Aquate zu bezeichnen sind; sie enthalten hiernach 3 Mole Konstitutionswasser auf $12WO_3$, was den oben angeführten Bestimmungen von Friedheim und Scheibler nicht widerspricht.

Die Tatsache, daß die nach der Theorie von Miolati-Copaux geforderte Basizität der Metawolframsäure in Wirklichkeit nicht gefunden wird, ist auch für viele andere Heteropolysäuren nachgewiesen worden; sie darf aber nicht als schwerwiegender Grund gegen diese Anschauungen betrachtet werden, weil die Heteropolysäuren unter Bedingungen, die zur Bildung ihrer Neutralsalze führen sollten, also in Gegenwart überschüssiger Basen, zerfallen. Dies trifft auch für die Metawolframsäure zu, und man kann deswegen die angeführten Copauxschen Formeln, denen auch Rosenheim[244]) zustimmt, als den zurzeit besten Ausdruck unserer Kenntnisse von den Metawolframaten betrachten.

Normale und Isopolywolframate.

Von den zahlreichen Verbindungstypen der gewöhnlichen Wolframate sind nur zwei, deren Existenz völlig gesichert erscheint und die genauer untersucht sind: die normalen und die sogenannten Parawolframate. Alle anderen sind nur von einzelnen Forschern beschrieben und z. T. nur ganz ungenügend charakterisiert. Hierzu gehört z. B. die große Reihe der von Lefort beschriebenen Di- und Triwolframate, deren Herstellungsweise — Fällung mit Alkohol — und Eigenschaften vielfach zu Zweifeln Anlaß geben. Dazu kommen ganz vereinzelt auftretende Verbindungsverhältnisse, die zum mindesten noch Bestätigung verlangen; denn wenn man auch durch neuere Untersuchungen z. B. an schwefelsauren Salzen überzeugt worden ist, daß tatsächlich vielfach — im Gegensatz zu den älteren, die einfachen Formeln bevorzugenden Anschauungen — recht verwickelt zusammengesetzte Stoffe als chemische Individuen auftreten, so sind doch bei den Wolframaten die Angaben noch viel zu unsicher, als daß man sie als endgültig hinnehmen könnte. Es ist recht wahrscheinlich, daß sich aus Schmelzen durchweg andere Verbindungstypen bilden als aus wässeriger Lösung; dies geht z. B. daraus hervor, daß die Parawolframate beim vollständigen Entwässern zerfallen; für das System $Na_2O — WO_3$ hat eine neuere Untersuchung*) ergeben, daß darin nur Na_2WO_4, $Na_2W_2O_7$ und vielleicht $Na_2W_5O_{16}$ auftreten, während das Parawolframat $3Na_2O \cdot 7WO_3$ und alle sonst aus Lösung entstehenden bekannten Typen fehlen.

Abgesehen von der großen Wandlungsfähigkeit der Wolframate selbst liegt die Ursache der Unsicherheit über die Verbindungstypen auch in analytischen Schwierigkeiten, die durch Eigenschaften der Wolframsäure bedingt werden und die deshalb besonders schwer wiegen, weil bei dem hohen Atom-

*) Siehe S. 801.

gewicht des Wolframs die Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen wolframreichen Verbindungen nur gering sind; dies erhellt besonders aus der Geschichte der Parawolframate (s. unten).

Solange noch keine genügenden Handhaben vorliegen, die Richtigkeit der verschiedenen Angaben beurteilen zu können, muß man — wie es weiterhin geschehen ist — die in der Literatur vorhandenen Verbindungen einfach verzeichnen; es wäre aber sehr wünschenswert, wenn durch eine systematische Untersuchung der Sättigungsstufen der Wolframsäure dieses Gebiet eine Aufklärung erfahren würde.

Trotz dieser wenig sicheren Grundlagen hat es natürlich nicht an Versuchen gefehlt, ausgehend von den üblichen Sättigungsvalenzen der Grundstoffe, die Konstitution der verschiedenen Verbindungstypen anzugeben. Nach bekannten Analogien kann man folgende Strukturformeln annehmen:

I.	II.	III.
Neutrale Wolframate	Diwolframate	Triwolframate
$R_2O \cdot WO_3$	$R_2O \cdot 2WO_3$	$R_2O \cdot 3WO_3$
$O_2 \equiv W{<}^{OR}_{OR}$	$O_2 \equiv W{<}^{O-WO_2-OR}_{OR}$	$O_2 \equiv W{<}^{O-WO_2-OR}_{O-WO_2-OR}$

II und III gehen aus I hervor durch Ersatz je einer OR-Gruppe durch $-O-WO_2-OR$. Denkt man sich diesen Vorgang nach Friedheim weiter fortgesetzt, so kommt man zu folgenden „Typen“:

IV.

$$O=W{<}^{(O-WO_2-OR)_3}_{OH} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} O=W{<}(O-WO_2-OR)_3 \\ O=W{>}O \\ O=W{<}(O-WO_2-OR)_3 \end{matrix} = 3R_2O \cdot 8WO_3$$

V.

$$O=W(O-WO_2-OR)_4 = 2R_2O \cdot 5WO_3$$

VI.

$$W{<}^{(O-WO_2-OR)_5}_{OH} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} W{<}(O-WO_2-OR)_5 \\ W{>}O \\ W{<}(O-WO_2-OR)_5 \end{matrix} = 5R_2O \cdot 12WO_3$$

VII.

$$W(O-WO_2-OR)_6 = 3R_2O \cdot 7WO_3.$$

Von diesen sind VI und VII deswegen bemerkenswert, weil sie die strukturchemische Darstellung der für die Parawolframate geltenden Formeln enthalten. Über die Konstitution der Wolframate hat sich neuerdings auch Prandl[294]) geäußert; eine von Copaux vorgeschlagene Konstitutionsformel für Parawolframate ist S. 798 besprochen.

Es sollen nun zunächst die beiden wichtigsten Gruppen der gewöhnlichen Wolframate kurz charakterisiert und sodann ihre chemischen Eigenschaften besprochen werden.

Normale Wolframate $R_2WO_4(xH_2O)$. Die normalen Alkalisalze werden erhalten durch Zusammenschmelzen oder Auflösen von WO_3 in Alkalien

oder Carbonaten in dem der Formel entsprechenden Verhältnis. Die anderen Metallsalze gewinnt man durch Doppelzersetzung in Lösung oder durch Glühen von Alkaliwolframaten mit Metallchloriden; im ersten Falle sind sie amorph, im letzten kristallin. In der Kristallform der normalen Wolframate finden sich mancherlei Isomorphiebeziehungen zu den anderen Gliedern der sechsten Gruppe des periodischen Systems; auffälligerweise haben die Wolframate von Ca, Ba, Sr, Pb, die miteinander und mit den entsprechenden Molybdaten isomorph sind, zu den Sulfaten, Selenaten, Chromaten usw. keine Beziehung. Löslich sind die Alkaliwolframate und das Magnesiumsalz, fast alle anderen sind unlöslich.

Parawolframate. Diese Bezeichnung für die wichtigste Klasse der Wolframate rührt von Laurent her, der ihnen die Formel $5R_2O \cdot 12WO_3$ zuerteilte; vorher waren sie durchweg als Diwolframate betrachtet worden. Lotz und Scheibler leiteten aus ihren Analysen für die Parawolframate die Formel $3R_2O \cdot 7WO_3 \cdot xH_2O$ ab. Während das Verhältnis $R_2O : WO_3$ nach Laurents Formel 1 : 2,4 sein muß, wäre es nach Lotz und Scheibler 1 : 2,333. Sorgfältige Analysen brachten Marignac zu der Überzeugung, daß in den meisten Fällen die Zusammensetzung sich der Laurentschen Formel nähert, aber er fand auch einige Salze, die besser der Formel $3R_2O \cdot 7WO_3$ entsprechen. Nach dieser Sachlage kann man heute weder entscheiden, welche der Formeln die richtige ist, noch auch, ob etwa beide Verbindungstypen vorkommen; die von v. Knorre und Gonzalez ausgeführten Versuche, aus den Typen der Doppelsalze eine Entscheidung herbeizuführen, sind gleichfalls ohne Erfolg geblieben. Die oben angeführten Friedheimschen Strukturformeln lassen beide möglich erscheinen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Unsicherheit über die Zusammensetzung der Parawolframate bedingt ist durch die Bildung fester Lösungen zweier ähnlich zusammengesetzter Verbindungen; Versuche, die diese Vermutung begründen könnten, sind bisher noch nicht ausgeführt worden.

Die Parawolframate sind stets wasserhaltig und können demnach nur aus Lösungen gewonnen werden. Zu ihrer Darstellung werden die alkalisch reagierenden Lösungen normaler Alkaliwolframate mit Säuren bis zur neutralen Reaktion versetzt und dann zur Kristallisation gebracht; andere Parawolframate erhält man durch Doppelzersetzung.

Die Löslicheitsverhältnisse dieser Stoffe sind denen der normalen Wolframate ganz ähnlich, doch sind auch die Alkaliparawolframate z. T. viel weniger löslich als die normalen Salze.

Die Parawolframate geben nur schwer ihr Wasser völlig ab; entwässert man sie durch starkes Erhitzen gänzlich, so zerfallen sie in lösliche normale Salze und unlösliche Tetrawolframate. Nach Copaux[256]) verläuft die Entwässerung beim Natrium- und Kaliumparawolframat folgendermaßen:

t	Zurückbleibendes Wasser nach Erhitzen auf t° bei	
	$Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O$	$K_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$
110°	5 Mole	5,4 Mole
150°	4 „	4,4 „
200°	2,4 „	2,4 „
250°	1,4 „	1,4 „

Ultraviolette Strahlung wird von Parawolframaten nach Copaux[256]) ziemlich erheblich absorbiert, ganz ähnlich wie von komplexen Wolframaten, aber abweichend vom Verhalten der normalen Wolframate, die sie ungehindert hindurchtreten lassen.

Aus dieser Tatsache sowie aus dem Verhalten bei der Entwässerung zieht Copaux[256]) den Schluß, daß auch die Parawolframate — genau wie die Metawolframate — als Substitutionsprodukte des koordinativ gesättigten Wassers zu betrachten seien, und nimmt für sie die Konstitutionsformel $R_5[H(W_2O_7)_3]\cdot aq$ an. Auch Rosenheim[308]) vertritt eine ähnliche Auffassung und formuliert die Parawolframate als

$$R_5H_5[H_2(WO_4)_6]\cdot aq.$$

Die bisher zugunsten dieser Anschauungen beigebrachten Gründe sind nur wenig überzeugend, und es muß wünschenswert erscheinen, die zwischen Para- und Metawolframaten tatsächlich vorhandenen, sehr wesentlichen Unterschiede auch in den Konstitutionsformeln zum Ausdruck zu bringen.

Eine Lösung freier „Parawolframsäure" will Hallopeau aus dem Bariumsalz und Schwefelsäure erhalten haben; es fehlen aber alle Beweise, daß in dieser Lösung eine besondere Säuremodifikation enthalten ist.

Saure Wolframate. Eine allgemeine Charakteristik der von Lefort aus wässerigen Lösungen durch Essigsäure dargestellten Di- und Triwolframate, die aber weder v. Knorre noch Gibbs wieder erhalten konnten, erübrigt sich bei der Unsicherheit ihrer Existenz und bei ihren wenig charakteristischen Eigenschaften.

Lösungen der gewöhnlichen Wolframate.

Über die in den Lösungen der gewöhnlichen Wolframate vorhandenen Ionengattungen ist nichts Sicheres bekannt; neben den WO_4''-Ionen, die in alkalischer Lösung vorherrschen, sind aller Wahrscheinlichkeit nach noch Parawolframat-Ionen anzunehmen, die jedenfalls in den gegen Indikatoren neutralen Lösungen eine erhebliche Rolle spielen. Ob und welche anderen Ionengattungen außerdem noch vorhanden sind, und ob die Metawolframate an diesen Gleichgewichten teilnehmen, kann man nicht angeben. Eine experimentelle Untersuchung dieser Fragen dürfte auf noch viel größere Schwierigkeiten stoßen als bei den Chromaten, hauptsächlich infolge der Unlöslichkeit der Wolframsäure.

Einige Beobachtungen von Marignac über die Veränderlichkeit der Löslichkeit von Kalium-, Natrium- und Ammoniumparawolframat mit der Zeit legen den Gedanken nahe, daß die frischen Lösungen dieser Salze keine stabilen Gebilde sind — ganz ähnlich wie die Chromisalzlösungen —, sondern daß langsam verlaufende Änderungen, z. B. Hydrolysen, darin vor sich gehen; bestätigt wird dies durch Leitfähigkeitsmessungen von Wells[181]), der bei Parawolframatlösungen ein mit der Zeit zunehmendes Leitvermögen beobachtete, das einen bestimmten Endwert — also dem erreichten Gleichgewicht entsprechend — annimmt. Für das äquivalente Leitvermögen (λ) bei 25° von Ammoniumparawolframatlösungen ($^1/_{10}$ Mol $5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot 5H_2O$ in v l) fand er bei frischen Lösungen und nach dreistündigem Erhitzen auf 80° und Abkühlen die folgenden Werte:

	$v =$ 32	64	128	256	512	1024	$l/^1/_{10}$ Mol
Frische Lösungen (Anfangswerte)	$\lambda_{25} =$ 62,0	71,7	83,7	93,3	103,9	120,2	rez. Ohm
Erhitzte Lösungen (Endwerte)	$\lambda_{25} =$ 102	112	121	131	139	148	„ „

Bei der Lösung von 64 Litern, die bei 80° aufbewahrt und nach jeweiligem Abkühlen t Minuten nach Auflösung des Salzes gemessen wurde, änderte sich das Leitvermögen in der folgenden Weise:

$t =$ 40	50	60	70	90	180	Min.
$\lambda_{25} =$ 98	103	107	110	112	114	rez. Ohm.

Ähnliche Umwandlungserscheinungen zeigten sich auch in den Lösungen von Natriumparawolframat. Über die Natur der Umwandlungsvorgänge lassen sich aus diesen Zahlen keine Schlüsse ziehen. Eine nähere Verfolgung der zeitlichen Änderungen würde wahrscheinlich für die Chemie der Wolframate sehr klärend sein.

Einige ziemlich ausführliche physikalisch-chemische Messungen betreffen die Komplexbildung von Wolframaten mit organischen Säuren in Lösung; verfolgt wurden diese Vorgänge durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens und der Leitfähigkeit solcher Lösungsgemische; wegen der Ergebnisse muß auf das Kapitel „Heteropolysäuren" verwiesen werden.

Von den Salzen der gewöhnlichen Wolframate sind nur die der Alkalien und des Magnesiums löslich, alle anderen sind unlöslich oder nur wenig löslich, nicht nur in Wasser, sondern auch in verdünnten Säuren; konzentrierte Säuren zersetzen die Wolframate unter Abscheidung von Wolframsäure (ausgenommen Phosphorsäure, Oxalsäure usw.; s. unten). Hieraus ergeben sich die charakteristischen Ionenreaktionen der Wolframatlösungen: starke Säuren — nicht die unten genannten Komplexbildner und die organischen — im Überschuß rufen einen Niederschlag von weißer oder gelber Wolframsäure hervor*); $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ usw. fällen weiße unlösliche Niederschläge, $Cu^{\cdot\cdot}$ bläulich, $Co^{\cdot\cdot}$ rötlich, deren Zusammensetzung von der Zusammensetzung der betreffenden Lösung abhängig ist. Auch durch Benzidin- oder α-Naphtylaminsalzlösungen (v. Knorre[170b]), Tschilikin[202a])) wird Wolframation quantitativ als weißer Niederschlag gefällt. Es muß aber besonders hervorgehoben werden, daß diese Reaktionen vielen „Störungen" unterworfen sind: Ist in den Wolframatlösungen Phosphorsäure, Arsensäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure vorhanden, die alle — wie noch manche nicht aufgezählte Säure — mit Wolframsäure zu stark komplexen Verbindungen zusammentreten, so werden die genannten Reaktionen völlig oder teilweise aufgehoben, je nach Menge des Komplexbildners und nach Vorbehandlung der Lösung.

Als Reaktionen zur Erkennung der Wolframsäure seien noch die folgenden erwähnt (nach Graham-Otto Bd. II, S. 1152): Galläpfelaufguß verändert die Wolframatlösungen zunächst nicht; bei Zusatz von wenig Säure gibt er einen dicken schokoladebraunen Niederschlag. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben keine sichtbare Reaktion; wird aber die schwefelammoniumhaltige Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt braunes

*) Unter geeigneten Verhältnissen löst sich dieser Niederschlag wieder unter Bildung von Metawolframat.

Schwefelwolfram aus. Zinnchlorür gibt in Wolframatlösungen einen gelblichen Niederschlag, der bei Zusatz von HCl oder H_2SO_4 beim Erwärmen schön blau wird. Wird eine Wolframatlösung mit Säure (nicht Salpetersäure) übersättigt und dann mit metallischem Zink versetzt, so entsteht — einerlei ob ein Wolframsäureniederschlag vorhanden ist oder ob er sich in der überschüssigen Säure gelöst hat — eine schön blaue Lösung; diese Reaktion gelingt am besten mit Phosphorsäure.

Die Vorgänge bei der Elektrolyse von Wolframatlösungen sind mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Soweit es sich um saure Wolframatlösungen handelt, bei denen allein eine kathodische Reduktion der Wolframsäure eintritt, sind die Ergebnisse bereits S. 771 mitgeteilt, wo die Beziehungen zu den niederen Oxydationsstufen behandelt wurden. Die Elektrolyse alkalischer und neutraler Wolframatlösungen verläuft nach den Versuchen von Eltzbacher[135]) und Schaefer[163]) sehr einfach: ohne Diaphragma tritt keine dauernde Änderung ein; wenn aber normales Wolframat mit Diaphragma elektrolysiert wird, so wandert WO_4'' an die Anode und bildet dort zunächst Parawolframat, was sich auch dadurch kundgibt, daß die Anodenflüssigkeit neutral wird. Bei weiterer Elektrolyse wandert noch mehr WO_4'' ein und es entsteht auch Metawolframat; schließlich wird die Anodenflüssigkeit sauer und es scheidet sich gelbe unlösliche Wolframsäure ab.

Thermochemie des Wolframtrioxyds und der Wolframate.

Über die Bildungswärmen von Wolframverbindungen sind nur verhältnismäßig wenig Angaben vorhanden, die im folgenden zusammengestellt sind:

$W_{(Pulver)} + 3O \rightarrow WO_3$	$+ 195\,410$ cal	(konst. Vol.)	Delépine, Hallopeau[131])
„ „ „ „	$+ 196\,300$ „	(konst. Druck)	
„ „ „ „	$+ 196\,146$ „	(konst. Vol.)	Weiß[203])
$W_{(geschmolzen)}$ „ „	$+ 192\,648$ „	„ „	
$W_{(Pulver)} + 2O \rightarrow WO_2$	$+ 131\,400$ „	(konst. Druck)	Delépine, Hallopeau[131])
$WO_2 + O \rightarrow WO_3$	$+ 64\,630$ „	(konst. Vol.)	
„ „ „	$+ 64\,900$ „	(konst. Druck)	
$W_{(Pulver)} + 3Na_2O_2 \rightarrow Na_2WO_4 + 2Na_2O$	$+ 231\,200$ cal		Mixter[193])
W „ $+ Na_2O + 3O \rightarrow Na_2WO_4$	$+ 291\,000$ „		
$WO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2WO_4$	$+ 94\,700$ „		
$H_2WO_4(aq)^*) + 2NaOH(aq) \rightarrow Na_2WO_4(aq)$	$+ 13\,698$ „		Pissarjewsky[140])
$H_2WO_4(aq)^*) + O \rightarrow H_2WO_5(aq)$	$- 18\,154$ „		

Die einzelnen Wolframate

(ohne die Metawolframate, die erst S. 825 behandelt werden).

Lithiumwolframate. Normales Lithiumwolframat $LiWO_4$, dargestellt wie das analoge Kaliumsalz, bildet dicke, kurze, schief rhombische Säulen mit scharfem, sehr süßem und bitter herbem Geschmack, leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert alkalisch (C. Gmelin, Anthon[9]).

Lithiumparawolframat $5Li_2O \cdot 12WO_3 \cdot 33H_2O$ oder $3Li_2O \cdot 7WO_3 \cdot 19H_2O$ erhielt Scheibler[34]) ähnlich wie das Natriumsalz aus Li_2CO_3 und $WO_3 \cdot H_2O$, doch muß von diesem ein Überschuß vermieden werden; schief

*) Eine mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzte Natriumwolframatlösung.

rhombische Tafeln und Prismen, die luftbeständig sind; löslicher als die anderen Alkalisalze dieses Typus.

Natriumwolframate.

Außer dem neutralen Salz und den Parawolframaten ist noch eine ganze Reihe anderer Sättigungsstufen beschrieben, deren Individualität wenigstens zum Teil noch nicht als gesichert betrachtet werden kann; die sehr stark sauren Salze — Hexawolframat und Oktowolframat — sind wegen ihrer Beziehung zum Metawolframat bei diesem behandelt.

Die im System $Na_2O—WO_3$ möglichen Verbindungen sind von Parravano[202]) ermittelt worden, indem er die Erstarrungspunkte der aus Na_2WO_4 und WO_3 in wechselndem Verhältnis hergestellten Schmelzen bestimmte; die Kurve ließ sich nur bis zu einem Gehalt von etwa 78 Proz. WO_3 verfolgen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt und in der Fig. 34, f. S. dargestellt.

Erstarrungspunkte von Schmelzen aus $Na_2WO_4 + WO_3$*).

Gewichtsprozente Na_2WO_4	Gewichtsprozente WO_3	Temp. des Beginnes der Kristallisation	Eutektische Erstarrung
100	—	698°	—
95	5	682°	617°
90	10	657°	626°
80	20	642°	626°
75	25	662°	621°
70	30	688°	610°
60	40	724°	—
55,9	44,1	731°	—
50	50	729°	723°
46	54	728°	723°
42	58	727°	723°
40	60	726°	723°
38	62	725°	723°
36	64	—	723°
34	66	737°	722°
30	70	764°	721°
28	72	777°	761—721°
26	74	—	763—721°
24	76	801°	761°
22	78	—	761°

Die Ergebnisse zeigen, daß als erstes und wichtigstes saures Salz $Na_2W_2O_7$ (Schmelzpunkt 731°) aus Na_2WO_4-WO_3-Schmelzen auftritt; aus noch saureren Schmelzen scheint noch $Na_2W_5O_{16}$ (zwischen D und E der Fig. 34) zu kristallisieren, doch ist dessen Existenz nicht sicher; jedenfalls ist weder Triwolframat noch Parawolframat vorhanden; aus Schmelzen bilden sich also ganz andere Sättigungsstufen als aus Lösungen.

Normales Natriumwolframat. Neben dem wasserfreien, bisher nur auf trockenem Wege dargestellten Salz kennt man 2-Hydrat und 10-Hydrat.

Wasserfreies Na_2WO_4 erhält man entweder durch Zusammenschmelzen von 1 Na_2CO_3 (2 Mole NaOH) mit 1 Mol WO_3 oder durch völliges Entwässern der Hydrate bei 100° oder über Schwefelsäure (Riche[28]), Forcher[39]),

*) Auf die Umwandlungspunkte von Na_2WO_4 (s. f. S.) ist hier keine Rücksicht genommen.

Pawlewski[137]), Funk[138])). Die Bildungswärme von Na_2WO_4 aus Na_2O, W und Sauerstoff beträgt 291000 cal, aus Na_2O und WO_3 94700 cal; bestimmt wurde hierbei die Verbrennung von W mit Na_2O_2 (Mixter[193])). Das Salz ist weiß und zeigt ausgeprägte Polymorphie. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabilen δ-Kristalle (Bezeichnungsweise nach Boeke, S. 803) haben die Dichte $d_{20,5^0} = 4{,}1743$, $d_{18,5^0} = 4{,}1833$ nach Clarke und Davis[57]); sie sind isotrop. Sie verwandeln sich beim Erhitzen zuerst enantiotrop in die stark doppeltbrechenden γ-Kristalle, die sich weiterhin in anders doppeltbrechende β-Kristalle

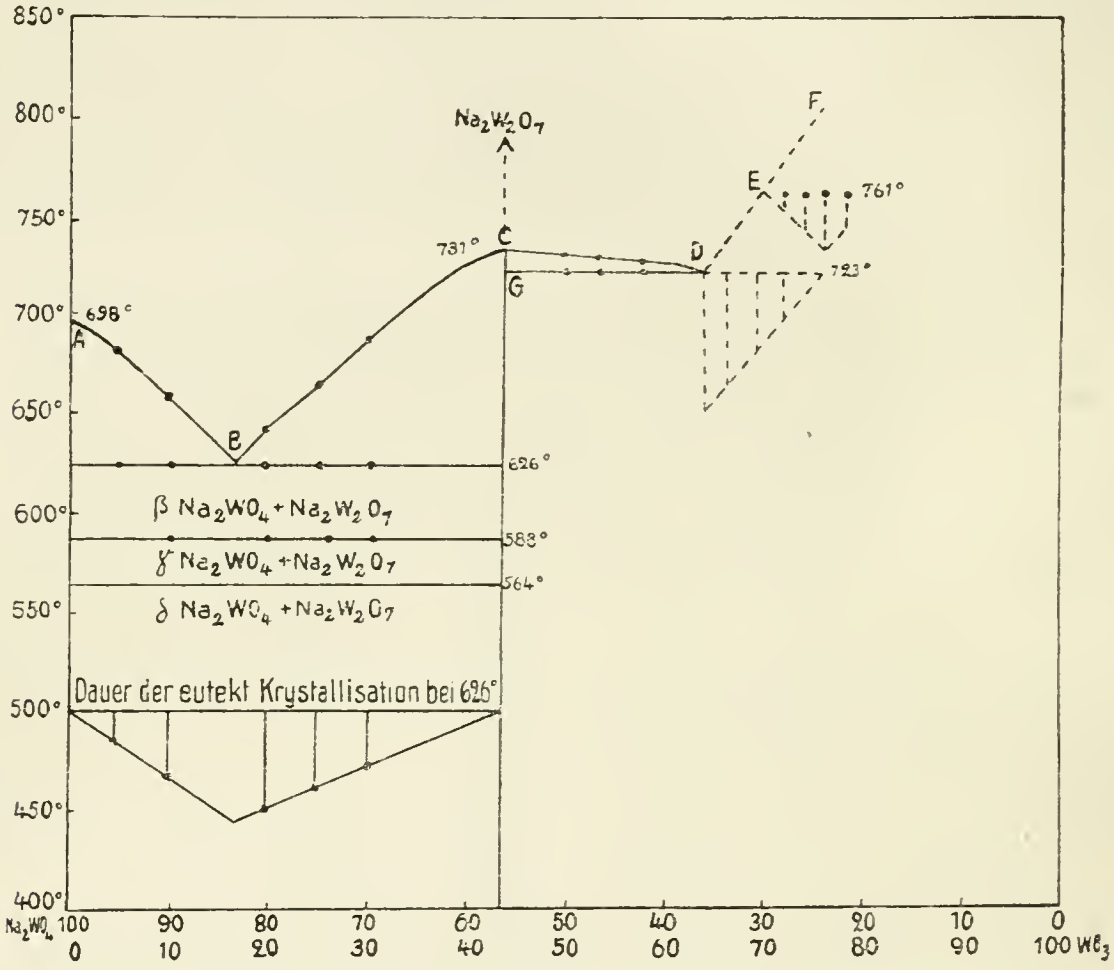


Fig. 34. System Na_2WO_4 — WO_3.

enantiotrop verwandeln; diese endlich schmelzen bei 698°. Die Lage von Umwandlungs- und Schmelzpunkten ist mehrfach — durch Aufnahme von Abkühlungs- (I) und Erhitzungslinien (II) — bestimmt worden:

Methode	Umwandlung $\delta \rightleftarrows \gamma$	Umwandlung $\gamma \rightleftarrows \beta$	Schmelzpunkt v. β	Autor
I	570°	—	698°*)	Hüttner und Tammann[170a])
I	564°	588°	698°	Boeke[176])
I	568°	585°	698°	Parravano[202])
I	572°	589°	700°	van Klooster[222])
II	587°	591°	694°	van Klooster und Germs[277])**)

*) Auf S. 219 derselben Arbeit ist als Schmelzpunkt 690° angegeben; es muß ein Druckfehler vorliegen.

**) Die den älteren Ergebnissen widersprechenden Angaben von van Klooster[276]) sind später[277]) zurückgenommen worden.

Bei der Abkühlung erfahren die Umwandlungen Verzögerungen, die von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen; es scheinen demnach die von van Klooster und Germs aus den Erhitzungslinien bestimmten höheren Werte die zuverlässigeren zu sein. Die Umwandlung $\gamma \rightleftarrows \beta$ zeigt eine viel kleinere Wärmetönung als $\delta \rightleftarrows \gamma$.

Die Bezeichnungsweise der verschiedenen polymorphen Formen des Natriumwolframats rührt von Boeke[176]) her, der die Schmelz- und Umwandlungslinien der drei binären Systeme $Na_2WO_4 - Na_2SO_4$, $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$, $Na_2MoO_4 - Na_2SO_4$ sowie des ternären Systems $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4 - Na_2SO_4$ auf thermischem und optischem Wege bestimmt und die isomorphen Formen der drei Stoffe durch gleiche Buchstaben gekennzeichnet hat. Boeke fand, daß in den binären Systemen $Na_2WO_4 - Na_2MoO_4$ und $Na_2WO_4 - Na_2SO_4$ je zwei Reihen von Mischkristallen auftreten, die im Verhältnis der Isodimorphie zueinander stehen; im ternären System treten gleichfalls zwei Reihen ternärer Mischkristalle auf, und eine ternäre Mischungslücke erstreckt sich über die Schmelzfläche.

Über Dichte und Oberflächenspannung (α in Erg/qcm) des geschmolzenen Salzes liegen folgende Werte von Jaeger[320]) vor (Auszug):

t	d_4^t	α
710°	3,893	203,3
741°	3,860	201,0
834°	3,765	195,2
932°	3,671	189,5
1038,5°	3,576	181,4
1133°	3,499	174,6
1231,5°	3,424	168
1331,5°	3,355	160,6
1450°	3,282	152,0
1559°	3,224	144,0
1595°	3,208	142,6

Bei einer Untersuchung über die Gleichgewichte des binären Systems $Na_2WO_4 - Na_2SiO_3$ mit Schmelzen fand van Klooster[222]), daß die beiden geschmolzenen Salze sich praktisch nicht mischen und dementsprechend gesondert erstarren.

Das 2-Hydrat $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ scheidet sich aus seinen Lösungen — hergestellt durch Auflösen von 1 Mol WO_3 in 1 Mol Na_2CO_3 — bei hinreichender Konzentration oberhalb $+6°$ ab; auch bei 100° ist es noch die stabile Phase neben Lösung. Das Salz kristallisiert in dünnen, perlglänzenden, rhombisch-bipyramidalen Täfelchen, vom Achsenverhältnis 0,8002 : 1 : 0,6470 nach Marignac[38]); die Dichte beträgt bei 17,5° 3,259, bei 19° 3,231 nach Clarke und Davis[57]). Das Tropfengewicht des geschmolzenen Salzes beim Schmelzpunkt fand I. Traube[90]) = 259 mg (bezogen auf Wasser bei 0° = 100 mg). Dieses Hydrat ist das übliche Handelsprodukt.

Das 10-Hydrat $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$ kristallisiert aus den Lösungen des normalen Salzes unterhalb $+6°$ und entsteht auch durch Wasseraufnahme bei tiefer Temperatur aus dem 2-Hydrat; wenig oberhalb $+6°$ zerfließt es unter Abscheidung des 2-Hydrats (Funk[138])).

Löslichkeit und Lösungen der normalen Natriumwolframate. Die Löslichkeit des 2- und 10-Hydrats ist genau von Funk[138]) bestimmt worden; ältere Angaben lagen vor von Vauquelin und Hecht, Anthon[9]),

Riche[28]). Eine Lösung mit Anhydrid als Bodenkörper ist bis 100° nicht stabil; dagegen konnte die Löslichkeitslinie des 2-Hydrats bis −3,5° ins instabile Gebiet verfolgt werden. Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit der Löslichkeitslinien mit denen des Molybdates. Vgl. Fig. 31 (S. 597).

Bodenkörper $Na_2WO_4 \cdot 10H_2O$		Bodenkörper $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	
Temperatur	g Na_2WO_4 in 100 g Lösung	Temperatur	g Na_2WO_4 in 100 g Lösung
−5°	30,60	− 3,5°	41,67
−4°	31,87	+ 0,5°	41,73
−3,5°	32,98	+ 21°	42,27
−2°	34,52	+ 43,5°	43,98
0°	36,54	+ 80,5°	47,65
+3°	39,20	+ 100°	49,31
+5°	41,02		

In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Die Lösung des normalen Natriumwolframats schmeckt salzig, bitter und herb; sie reagiert alkalisch (Anthon[9])). Für die Dichte und das Brechungsvermögen der Natriumwolframatlösungen bei 20° hat Pawlewski[137]) die folgenden Zahlen ermittelt:

g Na_2WO_4 in 100 g Lösung	Dichte d_4^{20}	Brechungsindex für die D-Linie $n_D^{20°}$	g Na_2WO_4 in 100 g Lösung	Dichte d_4^{20}	Brechungsindex für die D-Linie $n_D^{20°}$
2,21	1,0184	1,33586	19,74	1,2055	1,35830
4,26	1,0376	868	20,59	1,2148	933
4,59	1,0411	901	23,16	1,2479	1,36290
6,25	1,0564	1,34065	23,30	1,2483	297
7,83	1,0725	224	24,05	1,2598	469
8,61	1,0801	336	25,46	1,2789	648
10,08	1,0949	516	29,50	1,3372	1,37306
12,30	1,1190	793	32,68	1,3854	934
13,16	1,1283	902	33,91	1,4078	1,38137
14,44	1,1418	1,35064	37,30	1,4688	697
16,56	1,1667	376	38,20	1,4817	871
18,52	1,1893	664	38,43	1,4828	890
19,10	1,1971	752			

Andere Bestimmungen der Dichte der Lösungen siehe bei Franz[51a]) und Traube[114a]).

Die Dampfdrucke der Lösungen mit a g Na_2WO_4 in 100 g Wasser sind nach Tammann[81a]) bei 100° um b mm niedriger als die des reinen Wassers:

a = 19,62	38,03	56,06	88,07	111,13 g
b = 24,6	53,4	85,3	149,9	197,1 mm

Für das elektrische Äquivalentleitvermögen (λ) fand Walden[81]) bei 25°:

v = 32	64	128	256	512	1024 l/½ Na_2WO_4
λ_{25} = 95,9	101,8	105,4	110,3	112,9	116,4 rez. Ohm.

Ähnliche Zahlen geben auch Eltzbacher[135]) sowie Großmann und Krämer[166]) an; der erste hat auch Überführungsbestimmungen am Natrium-

wolframat ausgeführt. Das Leitvermögen erleidet nach Wells[181]) keine zeitlichen Änderungen.

Bei mehreren Temperaturen haben Watkins und Jones[309]) das Leitvermögen bestimmt und als molares berechnet (hier auf Ohm umgerechnet):

v =	4	8	16	32	128	512	1024 l/Mol
μ_{0° =	63,5	74,4	88,2	93,3	105	114	116 rez. Ohm
μ_{15° =	107	120	135	143	162	175	178 „ „
μ_{25° =	—	151	169	180	203	221	225 „ „
μ_{35° =	—	183	206	219	249	271	272 „ „

Bei der Behandlung von Natriumwolframatlösungen mit Ammoniumchlorid scheiden sich nach Baragiola[155a]) saure Wolframate verschiedener Sättigungsstufen mit wechselnden Mengen der beiden Basen ab.

Saures Natriumwolframat ($Na_2O : WO_3 = 1 : 1{,}5$) $2Na_2O \cdot 3WO_3 \cdot 7H_2O$(?) erhielt Scheibler[34]) aus der wässerigen Lösung des Glührückstandes von Parawolframat (s. S. 806) in stark verwitternden Warzen; es ist leicht löslich, die Lösung reagiert stark alkalisch.

Natriumdiwolframat ($Na_2O : WO_3 = 1 : 2$). Das wasserfreie $Na_2O \cdot 2WO_3 = Na_2W_2O_7$ erhielt v. Knorre[72]) durch Verschmelzen von 1 Mol Na_2O ($= 2NaOH = 1Na_2CO_3$) mit 2 Molen WO_3 und Ausziehen der Schmelze mit Wasser in langen nadelförmigen Kristallen, die sich bei 130° bis 150° langsam in Wasser lösen; diese Lösung enthält aber viel Metawolframsäure und ergab keine Kristallisation. Über den Schmelzpunkt des Salzes und sein Existenzgebiet neben Schmelze s. S. 801. Das Tropfengewicht der Schmelze fand Traube[90]) in der Nähe des Schmelzpunktes zu 189 mg (bezogen auf Wasser bei 0° = 100 mg).

Das 6-Hydrat $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 6H_2O$ erhielt Lefort[55]) aus einer mit Eisessig bis zu saurer Reaktion (gegen Lackmus) versetzten, kalten, konzentrierten Natriumwolframatlösung in prismatischen Kristallen, die sich umkristallisieren lassen und sich an der Luft nicht verändern. 100 g Wasser von 15° lösen 13 g dieses Salzes. Kantschew[293]) bestreitet jedoch die Existenz dieses Hydrats.

Ein 12-Hydrat $Na_2O \cdot 2WO_3 \cdot 12H_2O$ erhielt Friedheim[89]) zufällig in prismatischen Kristallen.

Natriumparawolframate ($Na_2O : WO_3 = 1 : 2{,}33$ und $1 : 2{,}4$). Oben (S. 797) ist bereits auseinandergesetzt worden, daß den Parawolframaten (zuerst von Scheibler und Lotz) die Zusammensetzung $3R_2O \cdot 7WO_3 \cdot aq$ zugeschrieben wurde, während man später (insbesondere Marignac) für sie die Formulierung $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot aq$ vorzog. Bei den Natriumverbindungen tritt nun noch eine weitere Verwicklung hinzu: neben drei Hydraten des gewöhnlichen Parawolframats

$$5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$$
$$\text{„} \quad \text{„} \quad \cdot 25H_2O$$
$$\text{„} \quad \text{„} \quad \cdot 21H_2O$$

sind noch zwei weitere Salze aufgefunden worden, die nach Marignacs Analysen als

$$3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 16H_2O \text{ und } 3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 21H_2O$$

zu formulieren sind, sich auch kristallographisch und in der Löslichkeit von jenen scharf unterscheiden. Wollte man von vornherein nur einen Typus für die Parawolframate zulassen, so könnte man natürlich — unter Außerachtlassung der Analysenunterschiede — alle Verbindungen als verschiedene Hydrate desselben Typus oder deren polymorphe Formen betrachten, doch soll hier zunächst — um Verwirrung zu vermeiden — Marignacs Betrachtungsweise angenommen werden, wobei aber immer nicht zu vergessen ist, daß zu seiner Zeit der Molybdängehalt der Wolframpräparate nicht bekannt war, der hierbei eine vielleicht nicht unwesentliche Rolle spielt.

Ob die Entwässerungsprodukte der Parawolframathydrate noch als Parawolframate zu betrachten sind, ist nicht bekannt.

Für die Darstellung der Natriumparawolframate kommt es darauf an, Lösungen herzustellen, in denen ein bestimmtes Verhältnis $Na_2O : WO_3$ vorhanden ist; man erreicht dies auf folgenden Wegen:

1. Absättigung einer Lösung von Na_2CO_3, NaOH oder Na_2WO_4 mit Wolframtrioxyd*) (Anthon[9]).

2. Neutralisation einer Na_2WO_4-Lösung**) mit Salzsäure in der Siedehitze, bis noch schwach alkalische Reaktion (gegen Lackmus) vorhanden ist; der zuerst ausfallende Niederschlag löst sich beim Umrühren wieder (Scheibler[34]), Gibbs[67]), v. Knorre[72])). Organische Säuren sind nicht verwendbar[55]).

3. Vermischen von Metawolframat (5,8 g $Na_2O \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$) mit normalem Wolframat (2 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) in Lösung (v. Knorre[74])).

4. Sättigen einer Na_2WO_4-Lösung mit Kohlendioxyd (Forcher[39])).

5. Elektrolyse von Na_2WO_4-Lösung mit Diaphragma unter Rühren (Schaefer[163]); s. S. 800)).

Aus den so gewonnenen Lösungen scheiden sich die folgenden Hydrate bei genügender Konzentration ab:

I. Typus $5Na_2O : 12WO_3$.

Hydrat a): $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$ (Scheiblers $3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 16H_2O$)***) entsteht aus seinen Lösungen bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur in meist großen, durchsichtigen oder milchigen, triklinpinakoidalen Kristallen†), vom Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}5341 : 1 : 1{,}1148$ und den Neigungswinkeln $\alpha = 93^0 56'$, $\beta = 113^0 36'$, $\gamma = 85^0 55'$, die meist tafelig entwickelt sind (Marignac[38])). Seine Dichte bei 14^0 beträgt 3,987 (Scheibler). Es ist luftbeständig, bei 100^0 verliert es 21 Mole Wasser††), den Rest bei etwa 300^0, wobei es klar in Wasser löslich bleibt†††). Bei Rotglut schmilzt es zu einem gelblichen Öl unter Zersetzung, denn die kristallinisch erstarrte Schmelze löst sich nur zum Teil in Wasser, während ganz unlösliches $Na_2O \cdot 4WO_3$ zurückbleibt; wird nicht bis zum Schmelzen,

*) Nicht Hydrat, das leicht Metawolframate gibt.

**) Lauge der Schmelze von Wolframit mit Na_2CO_3.

***) Ältere Autoren haben andere Formeln aufgestellt; s. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., III, 1, S. 810.

†) Scheibler[34]) beschrieb die Kristalle als monoklin.

††) Rosenheim[308]) fand bei 100^0 einen Wasserverlust von 24 Molen und formuliert demnach diese Verbindung $Na_{10}H_4[H_4(WO_4)_6(W_2O_7)_3] \cdot 24H_2O$.

†††) Siehe hierzu auch Copaux' Bestimmungen S. 797.

sondern nur auf dunkle Rotglut erhitzt, so ist der unlösliche Rückstand wolframsäurereicher.

Für die Löslichkeit liegen folgende Angaben vor: 1 Teil Salz löst sich in 8 Teilen kaltem Wasser (Anthon[9]), in 12,6 Teilen von 22° (Forcher[39]), in 12 Teilen kaltem Wasser (Marignac[38]). Eine bei 35° bis 40° gesättigte Lösung enthielt nach Marignac bei 18° bis 20° auf 1 Teil Salz

nach	1	12	77	227	410	Tagen
	9,25	11,26	10,92	11,90	11,74	Teile Wasser.

In der Hitze nimmt die Löslichkeit stark zu und gleichzeitig scheint in der Lösung eine tiefgreifende Änderung vor sich zu gehen; eine durch sehr langes Kochen gesättigte Lösung zeigte nach Abkühlen bei 16° bis 20° auf 1 Teil Salz

nach	1	2	12	72	222	405	Tagen
	0,68	0,91	2,59	6,88	9,75	8,80	Teile Wasser.

Nach dem Kochen (Erhitzen) kann also von einer bestimmten Löslichkeit nicht die Rede sein*). Die durch Kochen „modifizierte" Lösung scheidet beim Verdunsten an der Luft neben unverändertem Salz auch Kristalle von $3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 21H_2O$ (s. S. 808) aus (Marignac[38]).

Die kalt bereitete Lösung reagiert neutral, nach dem Aufkochen und Abkühlen aber sauer gegen Phenolphtalein, stark alkalisch gegen Tropäolin; es findet nach v. Knorre[74]) beim Kochen ein Zerfall in Na_2WO_4 und $Na_2O \cdot 4WO_3$ statt, ähnlich wie beim Schmelzen der Verbindung. Die Lösung schmeckt erst süßlich, dann herb bitter. Rosenheim[308]) fand für das Äquivalentleitvermögen bei 25° ($^1/_{10}$ Mol $5Na_2O \cdot 12WO_3$ in v l):

$v =$	32	64	128	256	512	1024	
$\lambda_{25} =$	68,5	79,8	90,8	100,3	110	121,8	rez. Ohm.

Eltzbacher[135]) führt für diese Größe ganz unwahrscheinlich niedrige Zahlen an. Junius[170c]) fand bei 25° bei kalt bereiteten (λ_1) und bei vorher zum Sieden erhitzten Lösungen (λ_2) folgende Leitvermögen:

$v =$	25	50	100
$\lambda_1 =$	61,2	71,2	78,9
$\lambda_2 =$	82,4	92,1	99,7

Die erhebliche Änderung der Leitfähigkeit nach dem Erhitzen wurde auch von Wells[181]) bestätigt; sie bildet eine Stütze für Marignacs Beobachtungen über die Löslichkeitsänderung.

Hydrat b): $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 25H_2O$ ($3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 14H_2O$ nach Scheibler) kristallisiert nach Marignac[38]) aus seinen Lösungen bei 60° bis 80° monoklin prismatisch, mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}8069 : 1 : 0{,}5328$ und dem Neigungswinkel $\beta = 120°10'$; bei 100° verliert es 18 Mole Wasser.

Hydrat c): $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 21H_2O$ kristallisiert nach Marignac[38]) bei 100° aus seinen Lösungen aus, ist aber bisweilen durch das 25-Hydrat verunreinigt; es ist triklin pinakoidal, mit oktaederähnlichen Formen, dem Achsen-

*) Hieraus erklären sich Scheiblers Löslichkeitsangaben sowie eine Dichtebestimmung, die offenbar an gekochten, dann gekühlten Lösungen erhalten sind.

verhältnis a : b : c = 0,8695 : 1 : 1,2787 und den Neigungswinkeln $\alpha = 91^0 18'$, $\beta = 86^0 16'$, $\gamma = 97^0 59'$; bei 100° verliert es 15 Mole Wasser.

II. Typus $3Na_2O : 7WO_3$.

Hydrat a): $3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 16H_2O$ erhielt Marignac[38]) einmal aus einer carbonat- und kaliumhaltigen Parawolframatlösung*) in kurz gestreiften Prismen, triklin pinakoidal, mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 0,6836 : 1 : 1,1802 und den Winkeln $\alpha = 95^0 3'$, $\beta = 123^0 42'$, $\gamma = 91^0 53'$. Vielleicht eine polymorphe Form des Salzes Ia (S. 806). Ein Salz gleicher Zusammensetzung (glasglänzende, leicht verwitternde Oktaeder) hat Forcher[39]) beschrieben.

Hydrat b): $3Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 21H_2O$ scheidet sich — neben dem Salz Ia (S. 806) — aus einer lange gekochten Lösung des gewöhnlichen Parawolframates in gestreckt prismatischen Kristallen aus; triklin-pinakoidal, mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 0,9296 : 1 : 0,5207 und den Neigungswinkeln $\alpha = 92^0 47'$, $\beta = 96^0 28'$, $\gamma = 89^0 40'$. Bei 100° verliert es 17 Mole Wasser; beim Glühen verhält es sich wie das Salz Ia. Es ist aber schneller und stärker löslich als dieses, in das es beim Umkristallisieren übergeht (Marignac[38])).

Saures Natriumwolframat ($Na_2O : WO_3 = \mathbf{1 : 2{,}5}$) $2Na_2O \cdot 5WO_3 \cdot 11H_2O$ fand Marignac[38]) mehrfach in Parawolframat; monoklin-prismatisch, vom Achsenverhältnis a : b : c = 0,6056 : 1 : 0,4477 mit dem Neigungswinkel $\beta = 118^0 36'$; Rosenheim[308]) erhielt es aus gekochter Natriumparawolframatlösung sowie aus neutralem Wolframat und Salzsäure in bestimmtem Verhältnis; er formuliert es $Na_4H_6\left[H_2\begin{pmatrix}(WO_4)_5\\O\end{pmatrix}\right] \cdot 7H_2O$. Ein Salz derselben Zusammensetzung erhielt Lefort[55]) beim Eingießen einer kalten gesättigten Na_2WO_4-Lösung in Eisessig und Umkristallisieren des weißen Niederschlages in schiefen Prismen, von denen bei 15° 16 g in 100 g Wasser gelöst werden; auch Gibbs[67]) hat in ähnlicher Weise diese Verbindung (mit $11{,}5H_2O$) erhalten.

Saures Natriumwolframat ($Na_2O : WO_3 = \mathbf{1 : 2{,}66}$) $3Na_2O \cdot 8WO_3 \cdot 17H_2O$ beschrieb Wells[181]), doch ist die Zusammensetzung dem Parawolframat benachbart.

Natriumtriwolframat ($Na_2O : WO_3 = \mathbf{1 : 3}$) $Na_2O \cdot 3WO_3 \cdot 4H_2O$ erhielt Lefort[55, 62]) beim tropfenweisen Eingießen einer Natriumdiwolframatlösung in siedenden Eisessig (+ 50 Proz. Wasser) nach dem Abkühlen als weißen Niederschlag, der sich etwa in dem gleichen Gewicht Wasser löst; die Lösung liefert beim Verdunsten lange Prismen. Von Kantschew[293]) wird jedoch die Existenz dieser Verbindung bestritten.

Natriumtetrawolframat wird unter Natriummetawolframat (S. 829) behandelt.

Natriumpentawolframat ($Na_2O : WO_3 = \mathbf{1 : 5}$) $Na_2O \cdot 5WO_3$ erhält man beim Zusammenschmelzen von $1Na_2WO_4$ mit $2WO_3$ nach wiederholtem Ausziehen der Schmelze mit Wasser in Schüppchen und Blättchen, die — auch unter Druck — in Wasser nur wenig löslich sind (v. Knorre[72]); siehe auch S. 801.

Natriumhexawolframat und Natriumoktowolframat nebst Hydraten werden beim Metawolframat (S. 830, 831) besprochen werden.

*) Die Kristalle waren frei von Kalium.

Kaliumwolframate.

Neben dem normalen und dem Parawolframat sind noch verschiedene andere saure Salze beschrieben, die zum Teil auf trockenem Wege, zum Teil aus Lösungen erhalten wurden; ihre Beziehungen zueinander sind noch völlig ungeklärt und bedürfen sorgfältiger Untersuchung.

Normales Kaliumwolframat. Das wasserfreie K_2WO_4 entsteht beim Verschmelzen von 1 Mol WO_3 mit — mindestens — 2 Molen KOH oder 1 Mol K_2CO_3 (Anthon[9]), Zettnow[49]), Ullik[50])); es bildet sich ferner oberhalb 10° aus allen Lösungen, die auf 1 Mol WO_3 wenigstens 1 K_2O enthalten, bei hinreichender Konzentration (Anthon, Marignac[38])). Das aus dem Schmelzfluß kristallin erstarrte Salz zerfällt beim Abkühlen, was die Existenz mehrerer polymorpher Modifikationen andeutet. Aus der Lösung bilden sich dünne, monoklin prismatische Nadeln mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}9702:1:1{,}2341$ und dem Neigungswinkel $\beta = 113°\,15'$ (Marignac), die beim Erhitzen eingeschlossenes Wasser abgeben.

Bei der Kristallisation aus Lösung beobachtete Retgers[93a]) stets zwei Kristallarten: 1. faserige Nadeln, schwach polarisierend, mit gerader Auslöschung, die sich durch K_2MnO_4 intensiv grün färben und demnach mit diesem und seiner Gruppe isomorph sind; 2. Säulen, stark polarisierend, mit sehr schiefer Auslöschung, die durch K_2MnO_4 nicht gefärbt werden. Die ersten Kristalle betrachtet Retgers als rhombisch-pseudohexagonal, was der oben mitgeteilten Messung des K_2WO_4 entspricht. Für die zweite Kristallart hält er das monokline System für wahrscheinlich; und das würde vielleicht die Vermutung nahelegen, daß sie nicht als Anhydrid, sondern als $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (s. unten) zu betrachten wären, wenn es sich nicht einfach um Polymorphie handelt.

Über die erwähnte Umwandlung von K_2WO_4 und den Schmelzpunkt der bei höherer Temperatur entstehenden Form liegen die folgenden, wenig übereinstimmenden Angaben vor:

Verfahren:	Umwandlungspunkt:	Schmelzp.:	Autor:
Abkühlungslinie	300° bis 200°	926°	Hüttner, Tammann[170a])
„	575°	894°	Amadori[255])
Erhitzungslinie	388°	921°	van Klooster[276])

Für die Dichte und Oberflächenspannung (α) des geschmolzenen Salzes fand Jaeger[320]) (Auszug):

t	925°	1012,5°	1097°	1183,2°
d_4^t	3,175	3,103	3,035	2,968
α	161,0	150,2	141,9	134,1 Erg/qcm
t	1284°	1366,5°	1458,2°	1520,3°
d_4^t	2,893	2,834	2,771	2,730
α	124,6	118,4	110,0	105,6 Erg/qcm.

Das Tropfengewicht des geschmolzenen Salzes beim Schmelzpunkt fand Traube[90]) = 170 mg (bezogen auf Wasser bei 0° = 100 mg).

K_2WO_4 ist leicht löslich (1 Teil in 1 Teil kaltem und $^1/_2$ Teil heißem Wasser) und zerfließlich; es nimmt an der Luft CO_2 auf und geht dabei allmählich in Parawolframat über; in Alkohol ist es unlöslich.

Die Erstarrungspunkte von Schmelzen der binären Systeme K_2WO_4 — K_2SO_4, K_2WO_4 — K_2CrO_4 und K_2WO_4 — K_2MoO_4 hat Amadori[255]) bestimmt; er fand in allen drei Fällen eine die Schmelzpunkte der Komponenten kontinuierlich verbindende Erstarrungslinie, was auf die Bildung lückenloser Reihen von Mischkristallen bei allen Salzpaaren hindeutet.

Das Hydrat $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ kristallisiert aus seinen Lösungen unterhalb 10° in großen, glänzenden, monoklinen Prismen und Tafeln, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9998:1:0{,}7830$, mit dem Neigungswinkel $\beta = 110°57'$; es verwittert leicht und ist wie das Anhydrid zerfließlich. Riche[28]) hat noch ein 1-Hydrat beschrieben, das aber wohl nur Entwässerungsprodukt des 2-Hydrates war.

Die Lösung des normalen Wolframats reagiert stark alkalisch. Ihre Dichte bei 15° beträgt nach Traube[114a]) bei Konzentrationen von

	2,42	6,57	8,72	16,19 Proz.
$d^{15} =$	1,0202	1,0575	1,0781	1,1548

Der Dampfdruck von Kaliumwolframatlösungen mit a g K_2WO_4 auf 100 g Wasser ist nach Tammann[81a]) bei 100° um b mm niedriger als der des reinen Wassers:

a =	19,71	34,85	51,65	58,13 g
b =	17,6	35,1	52,0	65,2 mm
a =	81,77	99,49	128,56	156,52 g
b =	96,9	124,6	171,3	215,4 mm

Bei Behandlung von Kaliumwolframtlösungen mit Ammoniumchlorid scheiden sich saure Wolframate verschiedener Sättigungsstufen mit wechselndem Gehalt an beiden Basen ab (Baragiola[155a])).

Kaliumparawolframat*) scheint in wasserfreier Form nicht existenzfähig zu sein, da beim Entwässern der Hydrate durch starkes Erhitzen Zerfall eintritt (siehe unten u. S. 797).

Das Hydrat $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ oder $3K_2O \cdot 7WO_3 \cdot 6H_2O$ scheidet sich aus Lösungen beim Einengen ab, zu deren Herstellung man folgende Wege einschlagen kann: 1. Man schmilzt 1 Mol K_2WO_3 mit 1 Mol WO_3 zusammen und zieht die Schmelze mit wenig Wasser aus (Anthon[9])). 2. Man kocht eine K_2WO_4-Lösung mit Wolframsäure**) (Anthon[9]), Scheibler[34])). 3. Man versetzt eine Lösung von K_2WO_4 mit Säure; z. B. sättigt man sie mit CO_2 (Riche[28]), Marignac[38])), oder man versetzt die konzentrierte Lösung mit Eisessig und löst den entstehenden weißen Niederschlag ($K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 2H_2O$ nach Lefort[49])) in siedendem Wasser (v. Knorre[72])). 4. Man elektrolysiert eine K_2WO_4-Lösung mit Diaphragma (Schaefer[163])).

Das Salz kristallisiert triklin-pinakoidal, mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9137:1:1{,}1362$ und den Achsenwinkeln $\alpha = 65°36'$, $\beta = 117°22'$, $\gamma = 115°39'$ in dünnen sechsseitigen Tafeln (perlglänzend, seideglänzend), isomorph mit dem Ammoniumsalz (Marignac[38])). Bei 100° geht nur 1,44 Proz. Wasser fort, bei 200° bleibt noch 1 Proz. H_2O zurück***); bei stärkerem Erhitzen

*) Von Anthon[9]), Riche[28]) und Lefort[55]) ist dies Parawolframat als Diwolframat formuliert worden.

**) Hierbei entsteht auch je nach den Mengenverhältnissen Metawolframat.

***) Siehe hierzu auch Copaux' Bestimmungen S. 797.

tritt vor dem Glühen Schmelzung ein, doch ist in der (gelben) Schmelze kein Parawolframat mehr vorhanden (Riche[28]), v. Knorre[72])). Das Salz reagiert sauer und schmeckt bitterlich herb.

Die Löslichkeit wurde von Anthon[9]) und Riche[28]) sehr verschieden angegeben. Marignac[38]) fand dann, daß sich 1 Teil Salz bei zwei- bis dreitägigem Schütteln in 71 Teilen Wasser von 20° löst. Mit der Temperatur nimmt die Löslichkeit stark zu; es zeigt sich aber ein ganz ungewöhnliches Verhalten, insofern als die Konzentration einer heiß bereiteten Lösung nach Auskristallisieren des Überschusses bei gewöhnlicher Temperatur um so größer ist, je länger die ursprüngliche Lösung gekocht wurde. Es scheint während des Siedens ein Zerfall des Parawolframats in leichter lösliche Verbindungen stattzuhaben, der in der Kälte langsam und wohl nur teilweise zurückgeht (vgl. Natriumparawolframat S. 807). Eine mehrere Tage gesottene Lösung enthielt bei 18° auf 1 Teil Salz

sogleich nach beendigter Kristallisation	5,62	Teile Wasser
nach 26 Tagen	11,9	„ „
„ 153 „	15,6	„ „
„ 334 „	15,6	„ „

Die Konzentration ist also dauernd größer als bei einer nicht erhitzten Lösung.

Ein anderes Hydrat des Kaliumparawolframats, $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 10H_2O$, erhielt Gibbs[67]) aus $4Na_2O \cdot 10WO_3 \cdot 23H_2O$ und Kaliumsalzen in siedender Lösung, wiederum ein anderes, $5K_2O \cdot 12WO_3 \cdot 14H_2O$ oder $3K_2O \cdot 7WO_3 \cdot 8H_2O$, beschrieb Zettnow[49]); beide sind aber nicht näher charakterisiert.

Verschiedene **saure Kaliumwolframate.** Als Diwolframat — $K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 2H_2O$ — betrachtet Lefort[55]) den weißen käsigen Niederschlag, der durch langsamen Eisessigzusatz in kalter konzentrierter Lösung von K_2WO_4 entsteht und der beim Umkristallisieren aus heißem Wasser in $K_2O \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$ (nach v. Knorre in Parawolframat) übergehen soll.

Das wasserfreie $K_2W_2O_7$ entsteht durch Zusammenschmelzen von K_2WO_4 und WO_3 (Riche, Anthon); es schmilzt bei 555° und bildet mit $K_2Mo_2O_7$ und $K_2Cr_2O_7$ lückenlose Reihen von Mischkristallen, deren Schmelzlinien die Schmelzpunkte der Komponenten fast linear verbinden (Amadori[255])).

$2K_2O \cdot 5WO_3 \cdot 4H_2O$ entsteht nach Lefort[55]) beim Eingießen kalter konzentrierter K_2WO_4-Lösung in überschüssigen Eisessig als amorpher Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus kaltem Wasser prismatische Tafeln bildet und sich in 20 Teilen Wasser löst. Dieselbe Verbindung erhielt Rosenheim[308]) beim Umkristallisieren von Parawolframat aus heißem Wasser und beim Fällen einer warmen Natriumparawolframatlösung mit Kaliumchlorid; mit $4{,}5H_2O$ stellte Gibbs[67]) sie auf verschiedenen Wegen dar.

Beim Schmelzen von Parawolframat oder entsprechenden K_2WO_4-WO_3-Gemischen verbleibt — nach Ausziehen mit kaltem Wasser — $5K_2O \cdot 14WO_3$ (v. Knorre[72])).

Kaliumtriwolframat $K_2O \cdot 3WO_3 \cdot 2H_2O$ erhält man beim Eingießen konzentrierter neutraler Wolframatlösungen in konzentrierte kochende Essigsäure als weißen Niederschlag, der sofort abfiltriert und mit Alkohol gewaschen werden muß. Er löst sich bei 15° in 5 bis 6 Teilen Wasser; die Lösung gibt beim Einengen feine Nadeln derselben Verbindung; beim Kochen tritt Zerfall ein (Lefort[55])).

Kaliumoktowolframat $K_2O \cdot 8WO_3$ erhielt v. Knorre[72]) als Neben-

produkt bei Darstellung von Kaliumwolframbronze durch Elektrolyse; seine Dichte beträgt 6,53.

Rubidiumwolframate sind bisher nur wenig untersucht. Rubidiumparawolframat $5Rb_2O \cdot 12WO_3 \cdot 18H_2O$ erhielt Schaefer[163]) aus einer mit HCl neutralisierten Schmelze von Rb_2WO_4 in weißen, rhombischen Blättchen, die in Wasser weniger löslich sind als das Kaliumsalz.

Rubidiumpentawolframat $Rb_2O \cdot 5WO_3$ entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Mol Rb_2O mit 3 bis 3,5 Molen WO_3 in stark glänzenden Kristallblättchen, die beim Auslaugen als fast unlöslich zurückbleiben (Schaefer[163])).

Rubidiumoktowolframat $Rb_2O \cdot 8WO_3$ erhielt Schaefer[163]) beim Versuch zur Herstellung einer Rubidiumbronze.

Ammoniumwolframate.

Das normale Salz konnte bisher aus Lösungen, offenbar infolge starker hydrolytischer Spaltung, nicht isoliert werden; es tritt vielmehr meistens eins der Parawolframate auf. Die Bildungsbedingungen der übrigen sauren Salze — das später (S. 831) zu behandelnde Metawolframat ausgeschlossen — sind noch recht mangelhaft definiert, hauptsächlich wohl infolge der leicht veränderlichen Ammoniakkonzentration der Lösungen.

Normales Ammoniumwolframat ist in der Lösung von Wolframtrioxydhydrat in überschüssigem Ammoniak anzunehmen; aus dieser Lösung fällt $CaCl_2$ ein normales Calciumwolframat. Es ist aber bisher nicht gelungen, durch Verdampfen das normale Salz kristallisiert zu erhalten, offenbar infolge starker Hydrolyse, die eintritt, sobald das überschüssige Ammoniak entweicht. Rosenheim und Jacobsohn[175]) erhielten es aus flüssigem Ammoniak und etwas wasserhaltigem WO_3 als weiße, leicht lösliche Masse, die leicht Ammoniak verliert.

Saures Ammoniumwolframat $2(NH_4)_2O \cdot 3WO_3 \cdot 3H_2O$*) erhielt Marignac[38]) einmal aus einer sehr konzentrierten Lösung von Wolframtrioxydhydrat in Ammoniak, aus der sonst gewöhnlich Parawolframat auskristallisiert. Die undeutlichen Kristallwarzen gaben an der Luft Ammoniak ab unter Umwandlung in Parawolframat; in Wasser löste es sich zuerst schnell auf, bald aber kristallisierte Parawolframat aus.

Ammoniumparawolframate sind die gewöhnlichen Produkte, die sich beim Konzentrieren von Lösungen des Wolframtrioxydhydrates in überschüssigem Ammoniak kristallisiert abscheiden. Die anderen Verfahren zur Herstellung geeigneter Lösungen sind denen beim Natriumsalz beschriebenen analog.

Hydrat a): $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$ oder $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 6H_2O$**), nach Rosenheim[308]) $(NH_4)_{10}H_4[H_4(WO_4)_6(W_2O_7)_3] \cdot 7H_2O$, scheidet sich bei niedriger oder mittlerer Temperatur aus, und zwar — wie bereits Laurent[15]) zeigte — in zwei verschiedenen Formen: Nadeln und Platten, die polymorphe Modifikationen (mit verschiedenem Kristallsystem) darstellen. Es ist Marignac nicht gelungen, die Bildungsbedingungen beider Formen zu trennen; sie erscheinen unter augenscheinlich gleichen Umständen und

*) Die bei Gmelin-Kraut, 7. Aufl., III, 1, S. 744 angegebene Formel $4(NH_4)_2O \cdot 3WO_3 \cdot 3H_2O$ ist aus Marignacs Formel unrichtig abgeleitet.

**) Berzelius und Anthon betrachteten dies Salz als Diwolframat.

zeigen auch beim Umkristallisieren keinen Bestand. Die Nadeln treten häufiger und dauernder auf, sie sind demnach vielleicht die stabile Form.

Die Nadeln haben nach Kerndt[16]) und Schabus[27])*) pseudorhombische Form, mit dem Achsenverhältnis 0,7995 : 1 : 0,4582.

Die Tafeln hat Marignac[38]) gemessen: triklin pinakoidal, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}9785:1:1{,}2154$ und den Achsenwinkeln $\alpha = 65^0\,47'$, $\beta = 117^0\,33'$, $\gamma = 119^0\,2'$; oftmals sehr dünne Blättchen.

Beide Formen sind luftbeständig; in ganz trockener Luft sowie bei 100° verlieren sie nach Lotz[25]), Marignac[38]) und Rosenheim[308]) 7 Mole Wasser, nach Taylor[150]) nur 6 Mole. Sie lösen sich nach Marignac bei 15° bis 18° in etwa 22 Teilen Wasser, doch wird die Löslichkeit — vielleicht infolge von Umwandlungen oder Ammoniakabgabe — leicht höher gefunden. Lotz fand bei 10,7° eine Löslichkeit von 1 Teil in 26,1 Teilen Wasser und Wells[181]) berechnete aus dem Leitvermögen der gesättigten Lösung ihren Gehalt auf 3,5 g Salz auf 100 g Wasser. Die Löslichkeitsangaben bei Siedetemperatur sind offenbar wertlos. Ein erheblicher Unterschied der Löslichkeit der beiden Formen scheint nach Marignac nicht vorhanden zu sein. In Alkohol ist das Salz unlöslich[9]). Beim Sieden gibt die Lösung Ammoniak ab und geht schließlich langsam, aber vollständig in Metawolframat über; bei 60° beginnt auch das trockene Salz bereits etwas Ammoniak zu verlieren. Beim Glühen bleibt blaues Oxyd, unter Luftzutritt WO_3 (in Pseudomorphosen) zurück. Nach Taylor[150]) verliert das Salz im Ammoniakstrom von 14 mm Hg Druck bei 100° bis 160° etwa 9 Mole Wasser und nimmt im Maximum bei 130° 3,2 Mole Ammoniak auf; dies wird aber sowohl an der Luft wie beim Auflösen wieder abgegeben.

Hydrat b): $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 6H_2O$ erhielt Gibbs[67]) aus einer mit Essigsäure versetzten Lösung des käuflichen Ammoniumwolframats; leicht löslich (was sehr auffällig erscheint).

Hydrat c): $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ oder $3(NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 3H_2O$ erhält man beim Eindampfen der Parawolframatlösungen in der Wärme, auch bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (Marignac[38]), Lotz[25]), Scheibler[34])), sowie beim Umkristallisieren des 11-Hydrates in der Siedehitze (Taylor[150])). Die kleinen, harten, glänzenden Kristalle sind monoklin-prismatisch, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}0442:1:0{,}7871$ und dem Neigungswinkel $\beta = 109^0\,50'$; sie verlieren bei 100° 2 Mole Wasser (Marignac). Siehe auch das folgende Salz. Über das Leitvermögen der Lösungen von Ammoniumparawolframat siehe S. 799.

Saures Ammoniumwolframat $2(NH_4)_2O \cdot 5WO_3 \cdot 5H_2O$ bildet sich nach Marignac[38]) und Pinagel[165]) bisweilen unter denselben Umständen wie das gewöhnliche Parawolframat-11-Hydrat, regelmäßiger jedoch — wenn auch nicht stets und bisweilen unvollständig — beim Auflösen des 5-Hydrats (c) in heißem Wasser und Abkühlen der Lösung; man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß dies Salz eine etwas ammoniakärmere Lösung zu seiner Bildung verlangt als das Parawolframat. Es bildet kleine, achteckige Blättchen, triklin pinakoidal, vom Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}1204:1:1{,}7190$ und den Achsenwinkeln $\alpha = 105^0\,46'$, $\beta = 95^0\,17'$, $\gamma = 90^0\,1'$ (Groth, Chemische Kristallographie II, S. 611); bei 100° verliert es etwa 3,5 Mole Wasser. Pinagel[165]) erhielt aus heißer Lösung ein 3-Hydrat; nach Marignac fällt

*) Bei Groth, Chemische Kristallographie, Bd. II, S. 615.

aus einer Lösung in heißem Wasser ein Teil wieder unverändert aus, gewöhnlich bildet sich aber auch viel nadelförmiges Parawolframat. Einmal gab eine solche Lösung zuerst ein anderes saures Wolframat $3(NH_4)_2O \cdot 8WO_3 \cdot 8H_2O$, das auch Laurent[15]) schon angezeigt hatte, in dünnen, perlmutterartigen Plättchen.

Ammonium-Hydroxylammoniumwolframat $(NH_4)(NH_4O)WO_4$ erhielten Hofmann und Kohlschütter[125]) aus einer Auflösung von Natriumparawolframat und Hydroxylammoniumchlorid in starkem Ammoniak in farblosen Tafeln. Ein Hydroxylammoniumsalz $4NH_2OH \cdot 3WO_3 \cdot 3H_2O$ bereiteten Allen und Gottschalk[151]) aus Natriumwolframat und Hydroxylammoniumchlorid.

Imido-Ammoniumwolframat $WO_3 \cdot 3NH_3$ erhielten Rosenheim und Jacobsohn[175]) als braune Masse aus einem Gemisch von Wolframoxychloriden und flüssigem Ammoniak unter Druck.

Wolframate aliphatischer Amine erhielt Ekeley[197]) durch Auflösen hydratischer Wolframsäure in wässerigen Aminlösungen. Die Salze kristallisieren und sind meist leicht löslich; sie geben das Amin beim Erhitzen ab, wobei Reduktion der Wolframsäure eintritt. Die meisten dieser Salze gehören dem Parawolframattypus an, doch kommen auch andere Typen vor. Auch Wolframate von Guanidin[308]), Pyridin[121a]), Benzidin[170b]) und α-Naphtylamin[202a]) sind beschrieben.

Doppelwolframate der Alkalimetalle. Aus Lösungen, die Natrium- neben Kaliumwolframat oder Ammonium- neben einem Alkalimetallion enthalten, scheiden sich durchweg Doppelwolframate aus, von denen eine große Anzahl analysiert, zum Teil auch kristallographisch charakterisiert ist. Es ist anzunehmen, daß echte Doppelsalze nur von Ammonium-Natrium und Kalium-Natrium existieren, während Kalium-Ammoniumsalze wohl als isomorphe Gemische zu betrachten sind.

Eine Aufzählung der von Lotz[25]), Marignac[38]), Ullik[50]), Gibbs[67, 114]), v. Knorre[79]), Hallopeau[139])) beschriebenen Stoffe mag genügen:

$5[\frac{1}{2}(NH_4)_2O, \frac{1}{2}K_2O] \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$[139])
$3(NH_4)_2O \cdot 3Na_2O \cdot 16WO_3 \cdot 22H_2O$[139])
$16(NH_4)_2O \cdot 4Na_2O \cdot 50WO_3 \cdot 50H_2O$[67])
$3(NH_4)_2O \cdot 2Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 15H_2O$[38, 139])
$15(NH_4)_2O \cdot 5Na_2O \cdot 48WO_3 \cdot 48H_2O$[38])
$4(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$[25])
$4(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 13H_2O$[79])
$4(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 14H_2O$[75])
$2(NH_4)_2O \cdot Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 9H_2O$[79])
$6(NH_4)_2O \cdot 5Na_2O \cdot 24WO_3 \cdot 27H_2O$[114])
$15K_2O \cdot 40Na_2O \cdot 132WO_3 \cdot 275H_2O$[38])
$4K_2O \cdot Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 15H_2O$[38])
$K_2Na_4(WO_4)_3 \cdot 14H_2O$[50]).

Kupferwolframate. Als Mineralien von untergeordneter Bedeutung finden sich Cuprotungstit — ein basisches Cupriwolframat mit geringem Kalk-, Eisen- und Wassergehalt (hellgrüne Krusten) — sowie Cuproscheelit — ein Calciumkupferwolframat. Vielleicht mit jenem verwandt ist ein basisches Cupriwolframat, das Michel[71a]) und H. Schultze[42]) durch

Zusammenschmelzen von Cuprichlorid, Natriumwolframat und Natriumchlorid in hellgrünen zugespitzten Prismen oder quadratischen Oktaedern erhielten.

Normales Cupriwolframat $CuWO_4 \cdot 2H_2O$ wird als hellgrünes Pulver durch $Cu^{\cdot\cdot}$ aus Lösungen normaler Wolframate gefällt; es färbt sich beim Erhitzen unter Verlust von Wasser gelbbraun und schmilzt dann bei Rotglut. Die Schmelze erstarrt kristallin; in ihren Hohlräumen finden sich dunkel weingelbe, sechsseitige Säulen. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak, Phosphorsäure, Essigsäure, unlöslich in Oxalsäure (Anthon[9]).

Durch Verdunsten einer Auflösung von Cupriwolframat in Ammoniak erhielt Schiff[40a]) blaue, kristallinische Rinden von $CuWO_4 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$; eine andere Ammoniakverbindung stellte Briggs[164]) dar, indem er gefälltes $CuWO_4$ in Ammoniak löste, mit einer ammoniakalischen Wolframsäurelösung versetzte und die Flüssigkeit mit Alkohol überschichtet stehen ließ; es entstehen tiefblaue Kristalle der Zusammensetzung $CuWO_4 \cdot 4NH_3$, die schnell an der Luft Ammoniak verlieren und durch viel Wasser zersetzt werden, sich aber in verdünntem Ammoniak lösen. Wenn Briggs ähnlich bereitete Lösungen an der Luft verdunsten ließ, erhielt er eine Verbindung $CuO \cdot 4WO_3 \cdot 6NH_3 \cdot 8H_2O$ in hellblauen unlöslichen Nadeln, die trotz ihrer Zusammensetzung kein Metawolframat zu sein scheint.

Kupferparawolframat $3CuO \cdot 7WO_3 \cdot 19H_2O$ oder $5CuO \cdot 12WO_3 \cdot 33H_2O$ entsteht bei Zusatz von mehr als drei Molen $CuSO_4$ zu einer Lösung von 1 Mol $3Na_2O \cdot 7WO_3$ bei 70° als hellblauer oder bläulich grüner, mikrokristallinischer Niederschlag, der nach dem Glühen zitronengelb ist; unlöslich in Wasser (Gonzalez[80]), v. Knorre[79])). Aus kaltgesättigter Natriumparawolframatlösung (20 g) und Kupfersulfat (3 g) erhielt Rosenheim[308]) ein hellblaues Kristallpulver, das er als Doppelsalz $Na_3CuH_5[H_2(WO_4)_6] \cdot 11{,}5H_2O$ formuliert.

Ein Kupferdiwolframat $CuO \cdot 2WO_3 \cdot 4H_2O$ soll nach Anthon[9]) aus Alkalidiwolframat und $Cu^{\cdot\cdot}$ als hellgrüner Niederschlag entstehen, der beim Glühen braun wird; löslich in Ammoniak; da die Existenz der Diwolframate höchst zweifelhaft ist, scheint auch diese Angabe nicht sicher.

Ein Cupri-Cuprowolframat $Cu_2WO_4 \cdot 2CuWO_4$ erhielt Zettnow[49]) durch Zusammenschmelzen von 1 Mol Kupfersulfat und 1 Mol Natriumwolframat nach Auswaschen der braunroten Schmelze als hellbraunrotes Kristallpulver; auch H. Schultze[42]) hatte ein ähnliches Produkt aus zwei Teilen Natriumwolframat, drei Teilen Cuprochlorid und vier Teilen Natriumchlorid erhalten.

Normales **Silberwolframat** Ag_2WO_4 entsteht durch Doppelzersetzung als weißer oder gelblicher Niederschlag, schmilzt unter Rotglut, ist wenig in Wasser löslich, durch Salpetersäure und Natriumchloridlösung leicht zersetzbar (Zettnow[49]), Smith und Bradbury[99])). Durch Ammoniak — gasförmig oder gelöst — bildet sich leicht $Ag_2WO_4 \cdot 4NH_3$ in großen tafelförmigen Kristallen, die alles NH_3 bei 60° verlieren und in Lösung zersetzt werden (Widmann[53])).

Silberparawolframat $5Ag_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$ erhielt Gonzalez[80]) aus Natriumparawolframat und $Ag^{\cdot}$ als weißlichgelbes kristallinisches Pulver, das lufttrocken 28 Mole H_2O, nach Trocknen bei 60° noch 8 Mole Wasser enthält; es schmilzt bei Rotglut.

Ein von Wöhler und Rautenberg[34a]) beschriebenes Wolframat des

Silbersuboxydes ist nach Muthmann[81b]) nur ein Gemisch von metallischem Silber und Silberwolframat.

Berylliumwolframate. Die einfachen Salze sind nicht bekannt. Beim Vermischen von Natriumwolframat- und Berylliumchlorid- oder -nitratlösungen erhielten Tanatar und Kurowski[199]) komplizierte Verbindungen vom Typus $xBeCl_2 \cdot yBeWO_4 \cdot zBeO$ oder $xBe(NO_3)_2 \cdot yBeWO_4 \cdot zBeO$.

Magnesiumwolframate. Normales Magnesiumwolframat. Das wasserfreie $MgWO_4$ bildet sich in Oktaedern und Säulen durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Na_2WO_4, 2 Teilen $MgCl_2$, 2 Teilen NaCl (Geuther und Forsberg[37])). Die glänzenden Kristalle sind rhombisch (Michel[64])).

Das 3-Hydrat $MgWO_4 \cdot 3H_2O$ erhielt Lefort[60]) aus einer gemischten Lösung von Natriumwolframat und Magnesiumacetat durch Alkoholfällung als amorphen, sehr leicht löslichen Niederschlag.

7-Hydrat $MgWO_4 \cdot 7H_2O$. Beim Eintragen von Wolframtrioxydhydrat in eine siedende wässerige Suspension von Magnesiumcarbonat löst es sich, und die Flüssigkeit scheidet kleine, glasglänzende Prismen ab, die bei mäßiger Hitze ihr Wasser verlieren; langsam in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich (Ullik[50])).

Magnesiumdiwolframat $MgO \cdot 2WO_3 \cdot 8H_2O$ kann nicht in der üblichen Weise gewonnen werden wegen großer Löslichkeit; Lefort[60]) erhitzte eine Suspension von Magnesiumhydroxyd mit überschüssiger Wolframsäure und ließ die entstehende Lösung kristallisieren; die schiefen Prismen mit rhomboidaler Basis lösen sich in 100 Teilen Wasser von 15°.

Magnesiumparawolframat $3MgO \cdot 7WO_3 \cdot 24H_2O$ entsteht durch doppelte Umsetzung mit überschüssigem Magnesiumsulfat; weiß, kristallinisch, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht zersetzlich durch Säuren.

Magnesiumtriwolframat $MgO \cdot 3WO_3 \cdot 4H_2O$ entsteht aus $Na_2O \cdot 3WO_3$ und Magnesiumacetatlösung durch Alkoholfällung als weißer Niederschlag; löslich in Wasser (Lefort[62])).

Von Doppelsalzen des Magnesiumwolframats sind u. a. beschrieben [25, 38, 50, 74, 139]):

$2(NH_4)_2O \cdot 3MgO \cdot 12WO_3 \cdot 24H_2O$, perlglänzende Kristalle, wenig löslich.
$5(\frac{2}{3}K_2O \cdot \frac{1}{3}MgO)12WO_3 \cdot 24H_2O$, wenig lösliche Prismen.
$3Na_2O \cdot 3MgO \cdot 14WO_3 \cdot 33H_2O$.

Calciumwolframate. Normales Calciumwolframat $CaWO_4$ kommt natürlich als Scheelit vor (s. S. 717). Man erhält es aus $Ca^{\cdot\cdot}$- und WO_4''-Lösungen gewöhnlich amorph, aus sehr verdünnten Lösungen auch in kleinen Kristallen (de Schulten[160a])); die Wolframsäure wird auch in schwachsaurer Lösung quantitativ gefällt (Anthon[9]), Lefort[60])). In Kristallen entsteht es durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit überschüssigem $CaCl_2$ (Manross[24])), auch unter Zusatz von NaCl (Michel[64])), oder von amorphem $CaWO_4$ mit NaCl (Cossa[63])) sowie durch Erhitzen von amorphem $CaWO_4$ mit CaO im HCl-Strom (Debray[40])) und Ausziehen der Massen mit Wasser. Die künstlichen Kristalle (Oktaeder) stimmen mit denen des Scheelits überein; sie sind tetragonal-bipyramidal, vom Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}5356$. Die Dichte beträgt 6,076 nach Manross, 6,062 nach Zambonini[169]); für die Kristalle aus Lösungen nach de Schulten[160a]) $d_{15°} = 5{,}542$. Das amorphe Salz löst sich nach Lefort[60]) in etwa 500 Teilen Wasser von 15°. $CaWO_4$

findet Verwendung in der Röntgentechnik. Es läßt sich nach Weiß[203]) mit Aluminium nach Goldschmidts Verfahren gut in Reaktion bringen und liefert dabei Wolframkügelchen, die noch stark durch Silicium, Aluminium und Calcium verunreinigt sind.

Calciumdiwolframat $CaO \cdot 2WO_3$ wird wasserfrei durch Umsetzung von Natriumdiwolframat mit Calciumacetat erhalten. Beim Konzentrieren der Mutterlauge oder beim Erhitzen des Niederschlags selbst mit destilliertem Wasser entstehen — nach dem Abkühlen — weiße, perlmutterglänzende Kristallamellen der Formel $CaO \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$, die sich in 30 Teilen Wasser von 15° lösen, während das Anhydrid 500 Teile erfordert (Lefort[60])). Nach Kantschew[293]) existiert jedoch diese Verbindung nicht.

Calciumparawolframat $3CaO \cdot 7WO_3 \cdot 18H_2O$ wird dargestellt wie das Bariumsalz; es enthält bisweilen $19H_2O$. Es ist kristallisiert, unschmelzbar bei Rotglut und viel löslicher als Barium- und Strontiumsalz (v. Knorre[74])).

Calciumtriwolframat $CaO \cdot 3WO_3 \cdot 6H_2O$ entsteht aus $Na_2O \cdot 3WO_3$ und Calciumacetat in konzentrierter Lösung als halbfester Niederschlag, der mit heißem Wasser in Di- und Metawolframat zerfällt (Lefort[62])).

Calcium-Natriumparawolframat $3Na_2O \cdot 2CaO \cdot 12WO_3 \cdot 34H_2O$ wird wie das Barium-Natriumsalz dargestellt (Gonzalez[80])).

Strontiumwolframate. Normales Strontiumwolframat $SrWO_4$ ist nur wasserfrei bekannt; man erhält es amorph (mikrokristallin?) beim Fällen von normalen Alkaliwolframatlösungen mit Strontiumacetatlösung oder beim Kochen von gefälltem $SrCO_3$ mit Wolframtrioxydhydrat (Anthon[9]), Lefort[60])). Im krystallisierten Zustande bereitete es Zettnow[49]) durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Na_2WO_4, 7 Teilen $SrCl_2$, 4 Teilen NaCl, und Schultze[42]) aus 1 Teil Na_2WO_4, 2 Teilen $SrCl_2$, 2 Teilen NaCl. Die Kristalle sind tetragonal-bipyramidal, vom Achsenverhältnis $a:c=1:1{,}5582$ und der Dichte 6,184 (Zambonini[169]), Groth, Chemische Kristallographie Bd. II, S. 394). Der weiße, amorphe Niederschlag schmilzt nicht bei Rotglut; er löst sich in 700 Teilen Wasser von 15° (Lefort).

Strontiumdiwolframat $SrO \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$ erhielt Lefort[60]) wie das analoge Bariumsalz als weißen Niederschlag; beim Erhitzen gibt es alles Wasser ab. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,35 bis 0,4 g des Salzes.

Strontiumparawolframat $3SrO \cdot 7WO_3 \cdot 16H_2O$ entsteht wie das analoge Bariumsalz aus warmen Lösungen; schmilzt nicht bei Rotglut (v. Knorre[74])).

Strontiumtriwolframat $SrO \cdot 3WO_3 \cdot 5H_2O$ erhielt Lefort[62]) aus konzentrierten Lösungen von $Na_2O \cdot 3WO_3$ und Strontiumacetat als weißen, klebrigen Niederschlag.

Strontium-Natriumparawolframat $Na_2O \cdot 4SrO \cdot 12WO_3 \cdot 29H_2O$ wird wie das Barium-Natriumsalz dargestellt. Es bildet weiße kleine Schuppen, die bei Rotglut nicht schmelzen (Gonzalez[80])).

Bariumwolframate. Normales Bariumwolframat. Das wasserfreie $BaWO_4$ erhält man mikrokristallin durch Entwässern der Hydrate, kristallisiert durch Schmelzen von 2 Teilen Na_2WO_4, 7 Teilen $BaCl_2$ und 4 Teilen Kochsalz (Geuther und Forsberg[37])) oder von gleichen Molekeln Na_2WO_4 und $BaCl_2$ mit viel Kochsalz (Zettnow[49])). Es bildet farblose große Oktaeder, tetragonal-bipyramidal, vom Achsenverhältnis $a:c=1:1{,}6046$ (Groth, Chemische Kristallographie Bd. II, S. 395). Die Dichte beträgt nach

Zambonini[169]) 6,35, nach Clarke und Davis[57]) bei 13,5° 5,00, bei 15° 5,04; dieser Unterschied in den Zahlen ist unverständlich.

$BaWO_4$ ist in Wasser sehr wenig löslich; es schmilzt erst bei heller Weißglut (Weiß[203])) und leuchtet stark beim Glühen. Es ist in der Malerei und als Porzellanfarbe verwendet worden. Bei der Elektrolyse im Graphittiegel erhielt Weiß[203]) Metallpulver oder geschmolzene Metallkugeln, die aber stets erhebliche Mengen von Verunreinigungen enthielten.

Hydrate von $BaWO_4$ entstehen durchweg durch Doppelzersetzung in wässeriger Lösung, doch sind die Angaben darüber wenig übereinstimmend. Anthon[9]) und Lefort[60]) erhielten aus normalem Natriumwolframat durch Bariumacetat „amorphes" wasserfreies Bariumwolframat, während Scheibler[34]) aus siedender Natriumparawolframatlösung durch Zusatz von Barytwasser, solange sich der Niederschlag wieder löste, zuerst ein Barium-Natriumdoppelsalz (s. unten), bei weiterem Zusatz aber einen kristallinischen Niederschlag (spießige Kristalle aus aneinandergereihten Oktaedern) von $BaWO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ ausfällen konnte. Dieselbe Verbindung gewann er ganz rein durch Zusatz von Barytwasser zu Bariummetawolframat- oder Metawolframsäurelösung. Auf demselben Wege erhielt Péchard[91]) dagegen einen gelatinösen Niederschlag, der nach dem sofortigen Trocknen in der Luftleere die Zusammensetzung $BaWO_4 \cdot 4H_2O$ zeigte, sich aber feucht in ein kristallisiertes Produkt $BaWO_4 \cdot 2H_2O$ verwandelte. Zettnow[49]) wiederum fällte aus einer durch Kochen mit Essigsäure in Metawolframsäure übergeführten Parawolframatlösung durch Bariumchlorid einen amorphen Niederschlag von $BaWO_4 \cdot 2{,}5H_2O$.

Bariumdiwolframat $BaO \cdot 2WO_3 \cdot H_2O$ erhielt Lefort[60]) aus Natriumdiwolframat- und Bariumacetatlösung als weißen, amorphen Niederschlag; 100 g Wasser lösen davon 0,05 g bei 15°. Kantschew[293]) bestreitet die Existenz dieser Verbindung.

Bariumparawolframat $3BaO \cdot 7WO_3 \cdot xH_2O$ erhält man beim Umsetzen einer Alkaliparawolframatlösung mit überschüssigem $Ba^{\cdot\cdot}$; der Niederschlag wird bei längerem Erwärmen körnig-kristallinisch, enthält lufttrocken 16 Mole H_2O, über Schwefelsäure getrocknet 8 Mole H_2O, bei 100° noch 4 Mole H_2O; schmilzt bei Rotglut und ist auch in heißem Wasser sehr wenig löslich (Lotz[25]), v. Knorre[74])).

Bariumtriwolframat $BaO \cdot 3WO_3 \cdot 6H_2O$ erhielt Scheibler[34]) durch Einwirkung von kaltem Wasser auf Bariummetawolframat als amorphen Niederschlag. Lefort[62]) bereitete aus Natriumtriwolframat und Bariumacetat einen weißen, amorphen Niederschlag, der nach Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $BaO \cdot 3WO_3 \cdot 4H_2O$ zeigte; er löst sich in 300 Teilen Wasser von 15°. Durch kochendes Wasser geht er in unlösliches Diwolframat und lösliches Metawolframat über.

Bariumoktowolframat $BaO \cdot 8WO_3 \cdot 8H_2O$ erhielt Zettnow[49]) bei Zusatz von Phosphorsäure zu einer Natriumparawolframatlösung, bis Salzsäure nicht mehr fällte, Ansäuern mit viel HCl und Fällung mit Bariumchlorid; es scheidet sich als weißes, amorphes Pulver ab, während viel Metawolframat gelöst bleibt.

Barium-Natriumparawolframat $3Na_2O \cdot 2BaO \cdot 12WO_3 \cdot 24H_2O$ oder $2Na_2O \cdot BaO \cdot 7WO_3 \cdot 14H_2O$ stellte Scheibler[34]) als Kristallpulver langer, schiefer Tafeln dar, indem er eine siedende Natriumparawolframatlösung solange tropfenweise mit Barytwasser versetzte, wie sich der Niederschlag noch löste, und dann erkalten ließ.

Zinkwolframate. Normales $ZnWO_4$ erhielten Geuther und Forsberg[37]) sowie Zettnow[49]) in rhombischen Kristallen[64]) durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 mit 2 Teilen $ZnCl_2$ und 2 Teilen NaCl. Aus WO_4'' und Zn'' in wässeriger Lösung bildet sich $ZnWO_4 \cdot H_2O$ als amorpher weißer Niederschlag, löslich in etwa 500 Teilen Wasser von 15° (Lefort[60])).

$[Zn(NH_3)_4]WO_4 \cdot 3H_2O$ hat Briggs[164]) hergestellt.

Zinkdiwolframat $ZnO \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$ entsteht aus Zn'' und $Na_2O \cdot 2WO_3$ in konzentrierter Lösung in nadeligen, schiefen Prismen mit rechteckiger Endfläche, löslich in 10 Teilen Wasser von 15° (Lefort[60])).

Zinkparawolframat $5ZnO \cdot 12WO_3 \cdot 37H_2O$ ($35H_2O$ nach Rosenheim[308])), aus $5Na_2O \cdot 12WO_3$ und Zn'', bildet weiße, schwerlösliche Nadeln (Gonzalez[80])). Das Salz verliert nach Rosenheim[308]) bei 100° 28 Mole Wasser und wäre demnach zu betrachten als $Zn_5(H_5[H_2(WO_4)_6])_2 \cdot 28H_2O$. Aus Ammoniumparawolframat und Zn'' erhielt Lotz[25]) weiße Nadeln von $2ZnO \cdot (NH_4)_2O \cdot 7WO_3 \cdot 13H_2O$; aus dem Natriumsalz und Zn'' stellte von Knorre[74]) $2ZnO \cdot Na_2O \cdot 7WO_3 \cdot 15H_2O$ her; dies widerspricht der Angabe von Gonzalez.

Von Gibbs[67]) sind noch beschrieben: $9ZnO \cdot 22WO_3 \cdot 66H_2O$, $2ZnO \cdot 5WO_3 \cdot 9H_2O$ und $ZnO \cdot 3WO_3 \cdot 5H_2O$.

Cadmiumwolframate. Normales wasserfreies $CdWO_4$ erhielten Geuther und Forsberg[37]) sowie Zettnow[49]) durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 (4 Teile), $CdCl_2$ (11 Teile), NaCl (16 Teile) in farblosen Kristallen Das 2-Hydrat $CdWO_4 \cdot 2H_2O$ entsteht durch Doppelzersetzung (Anthon[9]), Smith und Bradbury[99])).

Cadmiumparawolframat $3CdO \cdot 7WO_3 \cdot 16H_2O$ stellte Gonzalez[80]) durch Doppelzersetzung in heißer Lösung aus kristallinischem Niederschlag dar; nach ganz ähnlichem Verfahren erhielt Lotz[25]) das Doppelsalz $12CdO \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 35WO_3 \cdot 35H_2O$.

Cadmiumtriwolframat $CdO \cdot 3WO_3$ beschrieb Lefort[62]).

Quecksilberwolframate. Normales Mercurowolframat Hg_2WO_4 wird aus einer Lösung von Natriumwolframat durch Hg' ausgefällt als gelber, beim Trocknen dunkler werdender Niederschlag, der beim Glühen WO_3 hinterläßt (Anthon[9])). Da diese Verbindung in Wasser sehr wenig löslich ist, kann sie zur Trennung der Wolframsäure von Alkalien und anderen Basen benutzt werden.

Ein saures Mercurowolframat $2Hg_2O \cdot 3WO_3 \cdot 8H_2O$ soll nach Lefort[60]) als hellgelber Niederschlag entstehen, wenn man glycerinhaltige Mercuronitratlösung mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdiwolframat umsetzt. Die Existenz dieser Verbindung ist zweifelhaft.

Mercuriwolframate. Außer dem normalen Salz sind mehrere saure und ein basisches beschrieben, deren Bildungsbedingungen sich nur wenig unterscheiden und deren Eigenschaften zu einer sicheren Charakteristik nicht ausreichen. Es bedarf daher noch einer eingehenden Untersuchung, um festzustellen, welche von ihnen wirklich als Individuen zu betrachten sind.

Normales Mercuriwolframat $HgWO_4$ erhielt Lefort[60]) durch Eingießen einer möglichst neutralen Lösung von Quecksilberacetat in eine gesättigte Lösung von Natriumwolframat als strohgelben, nach Trocknen zitronengelben Niederschlag, wenig löslich in Wasser, das ihn allmählich zersetzt.

Ein basisches Mercuriwolframat $3HgO \cdot 2WO_3$ stellte Anthon[9]) durch Fällung siedender Quecksilberchloridlösung mit unzureichenden Mengen Na-

triumwolframat her als weißes, schweres Pulver, das in Wasser unlöslich ist; ein Überschuß von Wolframat liefert stark gefärbte Niederschläge von Quecksilberoxychloriden.

Ein saures Mercuriwolframat $2HgO \cdot 3WO_3$ erhielt Anthon[9]) beim Fällen möglichst neutraler Mercurinitratlösungen durch Natriumwolframat als weißes Pulver.

Weitere saure Mercuriwolframate stellte Lefort[60, 62]) durch Umsetzung von Natriumdiwolframat und -triwolframat (deren Existenz zweifelhaft ist) mit Quecksilbersalzen dar. Er beschrieb

$3HgO \cdot 5WO_3 \cdot 5H_2O$, weißer Niederschlag (aus Na_2WO_4 und Mercuriacetat);

$HgO \cdot 3WO_3 \cdot 7H_2O$ aus Na_2WO_4 und Mercurichlorid, prismatische Kristalle, löslich in 120 Teilen Wasser von 15^0;

$HgO \cdot 5WO_3 \cdot 5H_2O$, schmutzig weißer, durch Wasser leicht zersetzbarer Niederschlag.

Aluminiumwolframate. Durch Umsetzung verschiedener Wolframate mit Aluminiumsalzen werden durchweg amorphe, weiße Niederschläge erhalten, die nach den Beschreibungen sich kaum unterscheiden und deren Individualität keineswegs feststeht; es genügt, die durch Analyse ermittelte Zusammensetzung anzugeben:

$Al_2O_3 \cdot 3WO_3 \cdot 8H_2O$ (Anthon[9]), Lefort[60])), kann auch wasserfrei erhalten werden (Bernoulli[31]));

$Al_2O_3 \cdot 4WO_3 \cdot 9H_2O$ (Lefort[60]));

$Al_2O_3 \cdot 5WO_3 \cdot 6H_2O$ (Lefort[62]));

$Al_2O_3 \cdot 7WO_3 \cdot 9H_2O$ (Lotz[25])).

Beim Kochen von Aluminiumhydroxyd mit Ammoniumparawolframat entsteht eine amorphe Verbindung $3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9WO_3 \cdot 4H_2O$, die das Ammoniumsalz einer komplexen Aluminium-Wolframsäure zu sein scheint[156]). Verschiedene andere Salze dieser Komplexsäure sind untersucht worden[189]).

Indiumwolframat $In_2(WO_4)_3 \cdot 8H_2O$ entsteht als weißer, nach dem Trocknen hornartiger Niederschlag durch Doppelzersetzung (Renz[155])).

Lanthanwolframat s. Bd. III, 1, S. 254, **Cerwolframat** ebenda S. 208, im gleichen Bande auch die Wolframate der übrigen seltenen Erden.

Thalliumwolframate. Bisher sind nur Salze des einwertigen Thalliums dargestellt. Normales Thallowolframat Tl_2WO_4 scheidet sich aus der Lösung von Wolframsäure in heißer Thallocarbonatlösung oder aus den heiß gemischten Lösungen von Thallosalz und normalem Natriumwolframat in stark lichtbrechenden, mikroskopischen sechsseitigen Blättern wasserfrei ab (Flemming[51])).

Thalloparawolframat $5Tl_2O \cdot 12WO_3 \cdot 9H_2O$ erhielt Schaefer[163]) durch Doppelzersetzung von Natriumparawolframat mit überschüssiger Thallosulfatlösung als weißen, in Wasser unlöslichen, in Alkalien löslichen Niederschlag, der im Exsiccator Wasser verliert.

Zinnwolframate sind wenig charakterisiert. Stannowolframat $SnWO_4 \cdot 6H_2O$ bildet sich aus Na_2WO_4- und $SnCl_2$-Lösung als gelbes Pulver, das durch Salzsäure unter Reduktion zersetzt wird (Anthon[9])).

Stanniwolframat erhielt Lotz[25]) aus Ammoniumparawolframat und Stanni-Ammoniumchlorid.

Thoriumwolframat s. Bd. III, 2, S. 844.

Chromwolframate. Durch Doppelzersetzung von Ammoniumparawolframat mit Chromichlorid erhielt Lotz[25]) ein hellgraugrünes Pulver, das

nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 7WO_3 \cdot H_2O$ besaß, was einem Parawolframat entspräche. Kantschew[293]) erhielt dieselbe Verbindung nur bei Anwendung von violettem Chromichlorid und kalter Natriumparawolframatlösung, mit grünem Chlorid entstanden nur basische Chromiwolframate.

Bei vorsichtigem Zusammenschmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit WO_3 verbleiben nach Auslaugen mit Alkalien und Salpetersäure braune rhombische Nadeln der Formel $Cr_2O_3 \cdot 5WO_3$ (Smith und Dieck[108])). Ein Hydrat dieser Verbindung — $Cr_2O_3 \cdot 5WO_3 \cdot 5H_2O$ — erhielt Lefort[62]), der außerdem auch noch die Verbindungen $Cr_2O_3 \cdot 4WO_3 \cdot 6H_2O$, $Cr_2O_3 \cdot 3WO_3 \cdot 3H_2O$, $Cr_2O_3 \cdot 3WO_3 \cdot xH_2O$ und $Cr_2O_3 \cdot 2WO_3 \cdot 5H_2O$ als amorphe Niederschläge z. T. durch Alkoholfällung bereitet hat. Nach der Ansicht von Kantschew[293]) ist jedoch $Cr_2O_3 \cdot 3WO_3 \cdot 3H_2O$ das Chromiparawolframat (s. oben), während $Cr_2O_3 \cdot 4WO_3 \cdot 6H_2O$ und $Cr_2O_3 \cdot 5WO_3 \cdot 5H_2O$ nichts als Gemische von Natriumwolframaten sind, deren Färbung von beigemengtem Chromsalz herrührt.

Wolframwolframat; blaues Wolframoxyd. Als erstes Produkt bei der Reduktion von Wolframtrioxyd oder Wolframaten treten intensiv blau gefärbte Stoffe auf, die von Berzelius (Lehrb. II, S. 365) als wolframsaures Wolframoxyd betrachtet wurden, später jedoch augenscheinlich gelegentlich auch für besondere Oxydationsstufen des Wolframs gehalten worden sind. Wenn auch unsere Kenntnis von diesen Stoffen nur sehr lückenhaft ist, kann es doch keinem Zweifel unterliegen, daß Berzelius' Auffassung zutreffend ist.

Auf trockenem Wege erhält man blaues Wolframoxyd, wenn man WO_3 mit Wasserstoff (Malaguti[8]), Riche[28])) oder Kohlenoxyd (Göbel, Gmelin) gelinde erhitzt, oder wenn man Ammoniumparawolframat in verschlossenem Tiegel vorsichtig glüht (Malaguti[8]), von Uslar[26]), Desi[120])). Diese Reduktion zeigt jedoch keine scharfe Grenze; sie kann scheinbar kontinuierlich bis zu WO_2 oder gar zum Metall führen. Dies ziemlich ungewöhnliche Verhalten hängt nach W. Biltz[195]) damit zusammen, daß die Dissoziationswärme aller Wolframoxyde ungefähr gleich (etwa —130 Cal) ist, so daß also auch ihre Reduktion unter den gleichen Bedingungen erfolgt. Das so entstehende Produkt ist mehr oder weniger tief indigoblau gefärbt und geht beim Glühen an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff wieder in WO_3 über; aus den Gewichtsänderungen bei der Reduktion und Oxydation hat man die Zusammensetzung abzuleiten versucht; Malaguti nahm die Formel W_2O_5 an, Riche und Desi zogen W_3O_8 vor, und von Uslar kam auf die Zusammensetzung W_4O_{11}; nach den obigen Angaben beruhen diese Formeln auf Zufallswerten. — Die magnetische Suszeptibilität ist nach Wedekind und Horst[292]) $\varkappa \cdot 10^6 = 0{,}755$.

In Gegenwart von Wasser erfolgt die Bildung blauer wasserhaltiger Oxyde durch Reduktion sehr leicht; so färbt sich WO_3 unter Wasser oder auf Papier im Sonnenlicht bläulich (Riche[28]), Liesegang[48])); ein mit Natriumwolframat getränktes Papier wird beim Behandeln mit Stannochlorid oder Ammoniumsulfid blau (Bunsen[48a])); ebenso färbt sich eine saure Wolframatlösung (besonders schön in Gegenwart von Phosphorsäure) durch Stannochlorid oder andere starke Reduktionsmittel (Zn) tiefblau, was unter Umständen zum Nachweis des Wolframs benutzt werden kann. Zur präparativen Darstellung des blauen Wolframoxydes erhitzten Allen und Gottschalk[151]) Wolframtrioxyd mit salzsaurer Stannochloridlösung auf dem Wasserbade oder mit starker Jodwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 200°;

sie erhielten dabei ein Produkt der Zusammensetzung $W_5O_{14} \cdot H_2O$, das sich an der Luft oxydiert, in Salzsäure unlöslich ist, aber von Alkalien unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst wird; es reagiert mit Ammoniak — zum Teil unter Bildung von Ammoniumwolframat —, wobei ein pupur-bronzefarbiges $W_3O_8 \cdot H_2O$ hinterbleiben soll.

Bemerkenswert ist, daß ein blaues Oxyd auch bei der Zersetzung von WCl_5 und WBr_5 mit Wasser — unter teilweiser Oxydation — entsteht (Roscoe[52]), und auch durch Oxydation von WO_2, Wolfram oder stark reduzierten Wolframlösungen kann es sich bilden.

Eine kolloidale Lösung von Wolframblau entsteht nach Scheibler[34]) und Biltz[166b, 178a]) beim Neutralisieren einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Metawolframsäure mit Ammoniak oder Ammoniumsulfid; sie bildet sich auch bei elektrolytischer Reduktion saurer Wolframatlösungen (Leiser[182]), Bernhardi-Grisson[206])), und Leiser bestimmte die Zusammensetzung des gelösten Oxyds zu W_4O_{11}. Nach Biltz und Geibel[166b]) färbt kolloidale Wolframblaulösung Seide gut an, weniger gut Wolle und Baumwolle; das blaue Oxyd wandert im elektrischen Spannungsgefälle nach der Anode; die frische kolloidale Lösung ist optisch leer; beim Altern tritt darin ein Lichtkegel auf[178a]). (Vgl. S. 866.)

Die Einheitlichkeit der in der angegebenen Weise dargestellten Produkte läßt sich durchaus nicht beurteilen; es bleibt auch fraglich, ob mehrere Arten von Wolframblau existieren oder ob nur eine solche Verbindung vorhanden ist; ferner läßt sich nichts darüber aussagen, ob die auf trockenem Wege dargestellten Verbindungen sich von den auf nassem Wege erhaltenen nur durch den Wassergehalt oder auch in anderer Beziehung unterscheiden.

Die vorhandenen Analysenergebnisse können aus Gründen, die unter Molybdänblau (S. 627) ausführlich besprochen sind, zur Entscheidung dieser Fragen kaum herangezogen werden; besonders ist zu beachten, daß die verschiedenen Formeln

$$W_3O_8 = WO_{2,67} \qquad W_4O_{11} = WO_{2,7} \qquad W_5O_{14} = WO_{2,8}$$

nur sehr geringe Unterschiede aufweisen.

Die weitere Frage, welches basische Oxyd des Wolframs im Wolframblau vorhanden ist, dürfte wohl dahin zu beantworten sein, daß es sich um W_2O_5 handelt. Hierfür spricht die Bildung von Wolframblau bei Zersetzung von WCl_5 mit Wasser (unter Oxydation), ferner die Analogie mit dem Molybdänblau, sowie allgemeine chemische Erfahrungen, die Verbindungen weit auseinanderliegender Oxydationsstufen unwahrscheinlich machen. Man darf deswegen wohl vorläufig annehmen, daß das Wolframblau eine Verbindung von W_2O_5 mit WO_3 ist, der etwa die Formel $(W^{V}O)_2(WO_4)_3$ zukommt, die der für Molybdänblau nachgewiesenen Formel analog ist.

Manganwolframate. Normales wasserfreies Manganowolframat $MnWO_4$ ist das Mineral Hübnerit (S. 717). Künstliche Kristalle erhielten Geuther und Forsberg[37]) beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Na_2WO_4, 2 Teilen $MnCl_2$ und 2 Teilen NaCl; sie sind hellbraun und stark glänzend; ihre Dichte beträgt 6,7; nach Messungen von Groth und Arzruni[53a]) ist ihr Kristallsystem — entsprechend dem der natürlichen Kristalle — monoklin. Das Hydrat $MnWO_4 \cdot 2H_2O$ wird aus $Mn^{\cdot\cdot}$-Lösungen durch Na_2WO_4 als grauweißes Pulver gefällt, das erst bei hoher Temperatur sein Wasser völlig abgibt.

Manganoparawolframat $3MnO \cdot 7WO_3 \cdot 20H_2O$ oder $5MnO \cdot 12WO_3 \cdot 34H_2O$ fällt als amorphes, weißes Pulver aus Manganosalzlösungen durch Natriumparawolframat aus[9, 25, 80]). Beim Vermischen der 70proz. warmen Lösungen von 1 Mol $MnSO_4$ und 1 Mol $3Na_2O \cdot 7WO_3$ erhielt v. Knorre[79]) ein Doppelsalz $3Na_2O \cdot 3MnO \cdot 14WO_3 \cdot 36H_2O$ als gelbliches Kristallpulver, während mit dem entsprechenden Kaliumsalz Hallopeau[122a]) ein Doppelsalz $3K_2O \cdot 2MnO \cdot 12WO_3 \cdot 16H_2O$ in kleinen gelblichen Prismen gewann, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Die Bildungsbedingungen des einfachen Parawolframates und seiner Doppelsalze sind nach den obigen Angaben nicht wohl zu unterscheiden.

Als Abkömmling von Mn^{III} betrachteten Rogers und Smith[166c]) ein Ammoniumsalz $4(NH_4)_2O \cdot Mn_2O_3 \cdot 12WO_3 \cdot 23H_2O$, das sich aus der roten Lösung abscheidet, welche man durch Kochen von Ammoniumparawolframat mit schwarzem Manganoxyd (?) erhält; es bildet rote, in Wasser gut lösliche Oktaeder.

Ein komplexes Natrium-Mn^{IV}-Wolframat hat Just[160b]) durch Oxydation einer siedenden Lösung von 100 g Na_2WO_4 und 5 g $MnSO_4$ mit 14 g Natriumpersulfat hergestellt; aus der roten Flüssigkeit scheiden sich bichromatfarbige Kristalle von der Zusammensetzung $3Na_2O \cdot MnO_2 \cdot 5WO_3 \cdot 18H_2O$ aus, die gut löslich sind, deren Lösung sich aber zersetzt. Die angegebene Formel wurde von Schwer[289a]) bestätigt und von Rosenheim[308]) zu $Na_6H_2[MnO(WO_4)_5] \cdot 17H_2O$ aufgelöst. Vgl. die komplexen Manganmolybdate, S. 631.

Eisenwolframate. Normales wasserfreies Ferrowolframat ist das Mineral Reinit (S. 717); künstliche Kristalle dieses Stoffes sind von Geuther und Forsberg[37]) durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4, $FeCl_2$ und NaCl hergestellt worden; sie sind schwarz, undurchsichtig, glänzend und nicht magnetisch, von der Dichte 7,1. Es lassen sich auf dem gleichen Wege auch die den natürlichen Wolframiten entsprechenden Mischkristalle $(Fe^{II}, Mn^{II})WO_4$ erhalten. — Ein Hydrat $MnWO_4 \cdot 3H_2O$ hat Anthon[9]) aus Fe··-Salz und Na_2WO_4 als hellbraunen Niederschlag erhalten, während mit Natriumdiwolframat ein zimtbrauner Niederschlag von $FeO \cdot 2WO_3 \cdot 2H_2O$ entstehen soll.

Ein bei der Umsetzung von Ammoniumwolframat mit Fe··· entstehendes isabellfarbenes Pulver ist von Lotz[25]) als Ferriwolframat betrachtet worden.

Daß Fe^{III} mit Wolframsäure zu Komplexverbindungen zusammentritt, hat Laurent[19a]) gefunden, der aus den wässerigen Auszügen der Schmelzen von Wolframit mit K_2CO_3 und KNO_3 kristallisierte Kalium-Ferriwolframate von recht verwickelter Formel (wohl nicht rein) erhielt. Rosenheim und Schwer[289a]) haben diese Verbindungen näher untersucht; sie erwiesen sich als vierbasische Salze einer Ferrihexawolframsäure (6-Wolframsäure-Ferrite), sind kleinkristallinisch, hellgelb und wenig löslich. Aus einer mit $FeCl_3$ versetzten Natriumparawolframatlösung fällt auf Zusatz von KCl das Kaliumsalz $K_4H_5[Fe(WO_4)_6] \cdot 9H_2O$ aus, das erst bei 140° 9 Mole Wasser abgibt; seine Lösungen ergaben folgende Werte für das molare elektrische Leitvermögen bei 25°:

l/Mol	32	64	128	256	512	1024	
$\mu_{25°}$	78,13	88,36	97,27	105,65	116,7	125,9	rec. Ohm.

Aus Ammoniumparawolframat, $FeCl_3$ und $(NH_4)Cl$ entsteht ganz entsprechend das Ammoniumsalz $(NH_4)_4H_5[Fe(WO_4)_6] \cdot 9H_2O$, und auch ein Guanidiniumsalz ist dargestellt, das aber dreibasisch ist.

Kobaltwolframate. Normales wasserfreies Kobaltowolframat $CoWO_4$ erhält man aus dem Hydrat[9]) oder durch Zusammenschmelzen von $CoCl_2$, Na_2WO_4 und NaCl in blau- bis schwarzgrünen Kristallen[42, 49]). Das Hydrat $CoWO_4 \cdot 2H_2O$ wird durch normale Wolframate aus Kobaltsalzlösungen als violetter, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt[9]). Ferner sind Diwolframat $CoO \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$[9]) und Triwolframat $CoO \cdot 3WO_3 \cdot 4H_2O$[62]) beschrieben.

Kobaltoparawolframat $3CoO \cdot 7WO_3 \cdot 25H_2O$ scheidet sich nach Gonzalez[80]) bei Zusatz von Natriumparawolframatlösung zu einer Kobaltsalzlösung aus; es ist hellrosa und kleinkristallinisch. Wird dagegen Kobaltsalz mit Natriumparawolframat im Überschuß zusammengebracht, so scheiden sich rosenrote Kristallniederschläge von Doppelsalzen aus, deren Zusammensetzung wechselt. Gonzalez[80]) fand eine Verbindung $3Na_2O \cdot 2CoO \cdot 12WO_3 \cdot 3H_2O$; Rosenheim[308]) erhielt die Verbindungen $2Na_2O \cdot 3CoO \cdot 12WO_3 \cdot 41H_2O$ und $Na_2O \cdot 4CoO \cdot 12WO_3 \cdot 23H_2O$, die er als $Na_4Co_3H_{10}[H_2(WO_4)_6]_2 \cdot 34H_2O$ und $NaCo_2H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot 16H_2O$ formuliert.

Nickelwolframate. Normales wasserfreies Salz $NiWO_4$ entsteht beim Entwässern des Hydrates[9]) oder beim Schmelzen von Nickelchlorid mit Na_2WO_4 und NaCl[42]) in braunen, glänzenden, rhombischen Kristallen, die bei 20,5° die Dichte 6,88 besitzen[57]). Das Hydrat $NiWO_4 \cdot 6H_2O$ wird aus Nickellösungen durch K_2WO_4 als hellgrünes, sehr wenig in Wasser lösliches Pulver gefällt[9]).

Als Nickelparawolframat $3NiO \cdot 7WO_3 \cdot 14H_2O$ wird der hellgrüne, in Wasser unlösliche Niederschlag bezeichnet, der beim Vermischen von Nickellösungen mit sauren Alkaliwolframaten entsteht[9, 25]).

Nickeltriwolframat $NiW_3O_{10} \cdot 4H_2O$ beschrieb Lefort[62]) als grünlichweiße, hornartige Masse.

Bei der Einwirkung von Parawolframat im Überschuß (30 g) auf Nickelsalz [3 g $Ni(NO_3)_2 \cdot aq$] erhält man nach Rosenheim[308]) gut kristallisierte Stoffe, die entweder als Nickel-Alkaliparawolframate oder als Salze einer komplexen Nickel-Wolframsäure, die der Nickel-Molybdänsäure (S. 634) entspricht, anzusehen sind; eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen ist noch nicht zu treffen. Das Natriumsalz $Na_3H_7[Ni(WO_4)_6] \cdot 18H_2O$ oder $Na_3NiH_5[H_2(WO_4)_6] \cdot 18H_2O$ bildet feine hellgrüne Nadeln; das Ammoniumsalz $(NH_4)_3H_7[Ni(WO_4)_6] \cdot 7{,}5H_2O$ oder $(NH_4)_3NiH_5[H_2(WO_4)_6] \cdot 7{,}5H_2O$ ist ein hellgrünes Kristallpulver.

Als Abkömmling des dreiwertigen Nickels betrachten Roger und Smith[166c]) ein beim Kochen von $Ni(OH)_3$ (?) mit ammoniakalischer Ammoniumparawolframatlösung entstehendes Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot Ni_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 22H_2O$ (grünlichweißes, in Wasser sehr wenig lösliches Kristallpulver), das durch Ammoniak in ein anderes Salz $2(NH_4)_2O \cdot Ni_2O_3\,8WO_3 \cdot 14H_2O$ übergeführt werden kann.

Platinwolframate sind nicht bekannt. Durch Einwirkung von Platinihydroxyd auf Parawolframate oder von Platinchlorwasserstoffsäure auf alkalische Wolframatlösungen und Ansäuern mit Essigsäure will Gibbs[57a, 114b]) verschiedene Salze komplexer Platinwolframsäuren erhalten haben, deren Zusammensetzung recht verwickelt ist. Nach Rosenheim[93b]) löst sich

$Pt(OH)_4$ zwar in Para- und Metawolframatlösungen reichlich auf, aber aus diesen stark gefärbten Flüssigkeiten sind die von Gibbs beschriebenen Verbindungen nicht zu erhalten, vielmehr kristallisieren durch Platin verunreinigte Wolframate. Nur Lösungen von normalen Wolframaten liefern mit $Pt(OH)_4$ eine Verbindung $5Na_2O \cdot 2PtO_2 \cdot 7WO_3 \cdot 35H_2O$ (gelbe Nadeln), die vielleicht ein Doppelsalz $3Na_2O \cdot 7WO_3 + 2(Na_2O \cdot PtO_2) \cdot 35H_2O$ ist.

Verbindungen von Wolframsäuren mit Säuren.

Die Wolframsäure und ihre Salze besitzen in ganz hervorragendem Maße — ähnlich wie Molybdänsäure — die Fähigkeit, sich mit anderen Sauerstoffsäuren und deren Salzen zu Verbindungen zu vereinigen, die man als Komplexsäuren oder Heteropolysäuren bezeichnet. Die wichtigsten Stoffe, die neben Wolframsäure in diese Komplexe eintreten, sind die Säuren des Phosphors, Bors, Siliciums, Vanadiums, Arsens, Antimons sowie Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und deren Salze. Die Zahl der komplexen Wolframsäuren und Wolframate ist außerordentlich groß, und für die Entwicklung unserer Anschauungen auf diesem Gebiet haben gerade Phosphor-, Bor- und Kieselwolframate — neben den analogen Molybdänverbindungen — eine hervorragende Rolle gespielt. Die besondere Natur dieser Komplexverbindungen ließ es erwünscht erscheinen, sie alle — abweichend von dem sonst eingehaltenen Plan dieses Werkes — gemeinschaftlich in dem letzten Abschnitt dieses Bandes „Heteropolysäuren“ zu behandeln.

Metawolframate (Wolframsäureaquate)

$R^I_2(W_4O_{13}) \cdot aq$ oder $R^I_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot aq$.

Die Gründe, die dazu berechtigen, die Metawolframate und einige ihnen nach Eigenschaften oder Zusammensetzung nahestehende Verbindungen getrennt von den übrigen Wolframaten zu behandeln, sind bereits oben (S. 792 ff.) auseinandergesetzt worden.

Das Ammoniummetawolframat wurde von Margueritte[14]) aufgefunden, der dafür die Formel $(NH_4)_2O \cdot 3WO_3 \cdot 5H_2O$ aufstellte; Laurent[15]) änderte diese in $5(NH_4)_2O \cdot 18WO_3 \cdot 31H_2O$ um und führte für die in dem Salz vorhandene besondere Modifikation der Wolframsäure den Namen „Metawolframsäure“ ein. Lotz[25]) formulierte zuerst das Salz in der heute üblichen Weise, während Riche[28]) und Persoz[43]) später wieder unzutreffende Formeln annahmen. Inzwischen hatte Scheibler[34]) in einer ausgezeichneten Untersuchung eine größere Anzahl von Metawolframaten dargestellt und ihre vollständige Charakteristik gegeben; Marignac[38]) konnte bald darnach im wesentlichen Scheiblers Angaben bestätigen, die auch heute noch als wichtigste Grundlagen unserer Kenntnisse von den Metawolframaten gelten müssen.

1. Der gewöhnlichste und vorteilhafteste Weg zur Darstellung der Alkalimetawolframate besteht darin, Alkaliparawolframatlösungen mit überschüssigem reinen, gelben Wolframtrioxydhydrat so lange zu kochen (nach Copaux[201]) zweckmäßig in verdünnter Lösung), bis eine abfiltrierte Probe nicht mehr durch Salzsäure gefällt wird, sodann die Lösung etwas einzudampfen und schließlich über Schwefelsäure langsam zur Kristallisation zu bringen. Hierbei geht immer ein Teil des gelben Hydroxyds in weiße, unlösliche Produkte über, die nach Marignac[38]) sehr saure Wolframate darstellen; sie müssen natürlich durch Filtration entfernt werden.

2. Ein weiteres Verfahren (Scheibler[38])) besteht darin, daß man eine gesättigte Alkaliparawolframatlösung mit viel überschüssiger konzentrierter Essigsäure versetzt, wobei eine schwere ölige Schicht zu Boden fällt, die eine konzentrierte Metawolframatlösung ist. Auch kann man tropfenweise eine starke Mineralsäure zusetzen, solange sich der jeweilig entstehende Niederschlag wieder auflöst (Margueritte[14])).

3. Es gelingt auch — wenigstens nach einigen Autoren —, die unlöslichen Tetrawolframate, die man durch Verschmelzen von Wolframaten mit WO_3 erhält, durch Erhitzen mit Wasser auf 110° bis 120° — in geschlossenem Rohr — in eine Metawolframatlösung umzuwandeln (Scheibler).

4. Schließlich kann man auch durch Elektrolyse von Wolframatlösungen mit Diaphragma die Wolframsäure an der Anode so anreichern, daß sich dort Metawolframat bildet (Schaefer[163])).

Die Schwermetallmetawolframate erhält man entweder aus Bariummetawolframat durch Umsetzung mit Metallsulfaten oder durch Neutralisation freier Säure mit Oxyden oder Carbonaten.

Die Metawolframate sind charakterisiert durch das Verhältnis Basis: WO_3 = 1 : 4; sie enthalten außerdem ausnahmslos Wasser, das für ihren Bestand wesentlich ist. Metawolframate farbloser Basen sind farblos, durchsichtig und glas- bis wachsglänzend. Sie kristallisieren durchweg ausgezeichnet gut und zeigen sehr interessante Isomorphieverhältnisse, die hier tabellarisch im Anschluß an Groth (Chemische Kristallographie Bd. II, S. 599), der sich hauptsächlich auf kristallographische und optische Untersuchungen von Wyrouboff[97]) stützt, wiedergegeben seien:

$K_2W_4O_{13} \cdot 5H_2O$ $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 6H_2O$	monoklin, nicht isomorph,	
$H_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ (?) $K_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ $Rb_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$	tetragonal, pseudooktaedrisch, isomorph	Die Kristalle der ganzen Reihe stimmen kristallographisch und optisch völlig überein; auch geben Natrium- und Ammoniumsalz Mischkristalle, deren Wassergehalt aber nicht genau ermittelt werden konnte.
$Na_2W_4O_{13} \cdot 10H_2O$ $CdW_4O_{13} \cdot 10H_2O$ $MnW_4O_{13} \cdot 10H_2O$	tetragonal, pseudooktaedrisch, isomorph	
$CaW_4O_{13} \cdot 10H_2O$	triklin, pseudotetragonal	
$SrW_4O_{13} \cdot 8H_2O$	monoklin, vom Mg-Salz verschieden	
$MgW_4O_{13} \cdot 8H_2O$ $NiW_4O_{13} \cdot 8H_2O$ $ZnW_4O_{13} \cdot 8H_2O$	monoklin, isomorph	
$BaW_4O_{13} \cdot 9{,}5H_2O$ $CoW_4O_{13} \cdot 9{,}5H_2O$	rhombisch, bipyramidal, isomorph.	

Von besonderem Interesse — hauptsächlich in bezug auf die Konstitution der Metawolframate — ist ihre Isomorphie mit einigen Borsäure-, Phosphorsäure- und Kieselsäurewolframaten, auf die Copaux[201]) aufmerksam gemacht hat.

Die Dichte der Kristalle ist meist beträchtlich.

Die kristallwasserhaltigen Salze verwittern meist an der Luft; bei 100° halten sie noch mindestens 1 Mol, häufig aber auch 3 Mole Wasser zurück, die nach Scheibler, Friedheim, Rosenheim u. a. nur unter Zerstörung des Metawolframsäurekomplexes (Übergang in unlösliche Produkte) ausgetrieben werden können; nach Marignac sind allerdings die bei möglichst

niedriger Temperatur (unter Rotglut) völlig entwässerten Metawolframate langsam, aber vollständig und unverändert löslich (vgl. auch S. 793).

Beim Glühen schmelzen die Alkalimetawolframate z. T. unter Zersetzung; die Erdalkali- und Schwermetallsalze werden dabei völlig unlöslich.

Die Metawolframate sind — im Gegensatz zu den Parawolframaten — durchweg sehr leicht löslich; auch die unter 100° entstehenden Entwässerungsprodukte nehmen sehr leicht wieder Wasser auf. Unlöslich sind Pb··- und Hg·-Salz.

Die Lösungen der Metawolframate haben nach Scheibler saure, nach Marignac nur sehr schwach saure Reaktion; ihr Geschmack ist weit bitterer als der der gewöhnlichen Wolframate. Durch Alkalien gehen sie sofort in gewöhnliche Wolframate über. Säuren fällen sie in der Kälte überhaupt nicht und beim Kochen erst nach langer Zeit. Erdalkali- und Schwermetallkationen, die mit allen anderen Wolframatlösungen Niederschläge liefern, fällen Metawolframate nicht, mit Ausnahme von Hg· und Pb··, die auch W_4O_{13}'' niederschlagen. (Wichtigste Unterscheidungsreaktionen.) Alkaloide und andere organische Basen werden durch W_4O_{13}'' in saurer Lösung gefällt. Die Metawolframsäure läßt sich aus ihren salzsauren Lösungen durch Äther ziemlich vollständig ausfällen (vgl. S. 828). Die Kristallisation der Metawolframate erfolgt nur bei langsamem Verdunsten der Lösungen in der Kälte, während sich in der Wärme gummiartige Massen bilden.

Die Produkte der vollständigen Entwässerung der Metawolframate, die bisweilen als „wasserfreie Metawolframate" bezeichnet werden, müssen aus den oben (S. 793) angegebenen Gründen wohl besser Tetrawolframate genannt werden; die Tatsache, daß sie nach einigen Autoren erst bei etwa 120° wieder unter Bildung von Metawolframaten löslich werden, sonst aber unlöslich sind, läßt auf einen tiefgreifenden Unterschied zwischen ihnen und den echten Metawolframaten schließen.

Im Gegensatz hierzu scheinen nahe Beziehungen zu bestehen zwischen den Metawolframaten und den wolframsäurereicheren Verbindungen, die als Hexawolframate, Oktowolframate usw. beschrieben sind, vielleicht aber auch als saure Metawolframate betrachtet werden können, da, soweit bekannt, die Reaktionen der wässerigen Lösungen sehr ähnlich sind.

Metawolframsäure $H_2W_4O_{13}\cdot 8H_2O$*) (nach Copaux[201]) $8{,}5H_2O$) oder $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]\cdot 21H_2O$. Eine Lösung der Säure erhält man, indem man aus einem der Salze die Basis unlöslich ausfällt, wozu folgende Reaktionen benutzt worden sind:

$$(NH_4)_2W_4O_{13} + H_2PtCl_6 \rightarrow H_2W_4O_{13} + (NH_4)_2PtCl_6 \text{ (Laurent}^{15}\text{)),}$$
$$BaW_4O_{13} + H_2SO_4 \rightarrow H_2W_4O_{13} + BaSO_4 \text{ (Scheibler}^{34}\text{), Péchard}^{91}\text{), Soboleff}^{118}\text{)),}$$
$$PbW_4O_{13} + H_2S \rightarrow H_2W_4O_{13} + PbS \text{ (Forcher}^{39}\text{)).}$$

Im letzten Falle muß überschüssiger H_2S durch einen Kohlendioxydstrom vertrieben werden. Zur Bereitung der festen Säure engt man die Lösungen zuerst auf dem Wasserbade etwas ein und läßt sie dann im Vakuum neben Schwefelsäure kristallisieren.

---

*) Die Formel wird vielfach irrtümlich $H_2W_4O_{13}\cdot 9H_2O$ zitiert, worauf auch Soboleffs Analysen stimmen. Rosenheim[211]) hat auch $H_2W_4O_{13}\cdot 6H_2O$ erhalten.

Ein anderes Verfahren benutzt die Tatsache, daß die Metawolframsäure aus ihren Lösungen durch Äther z. T. ausgefällt wird*); es wird demnach eine konzentrierte Natriummetawolframatlösung stark mit Salzsäure (oder Schwefelsäure) angesäuert und mit Äther geschüttelt; hierbei entstehen drei Schichten: oben der Äther, dann das Wasser und unten eine ölige Schicht von Metawolframsäure mit Äther, Wasser und Salzsäure, aus der nach der Abtrennung die Beimengungen im Vakuum entfernt werden können, wobei Metawolframsäure zurückbleibt**) (Soboleff[118]), Rosenheim[211])).

Metawolframsäure kristallisiert in großen Oktaedern, die nach Scheibler tetragonale Bipyramiden sind; nach Copaux[201]) sind es Rhomboeder, mit dem Achsenverhältnis 1 : 2,552, einachsig negativ, isomorph mit $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 26H_2O$ und mit $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 51H_2O$. Die Kristalle verwittern leicht an der Luft und zerfallen dabei in eine Anzahl kleinerer Kristalle; ihre Dichte ist 3,93. Sie verlieren nach Soboleff

bei	50°	100°	150°	180°	
	4,5	6,1	7,5	8,1	Mole Wasser;

nach Scheibler bei 100° 7 Mole; nach Rosenheim und Kohn[211]) (s. auch S. 794) enthält die Säure bei 50° noch 3 Mole Wasser; ihre Konstitution wäre demnach $H_2\left[\begin{matrix}W_4O_{13}\\(H_2O)_3\end{matrix}\right] \cdot xH_2O$. In 100 g Wasser lösen sich (nach Soboleff)

	bei	0°	22°	43,5°	
		41,5	88,6	111,9	g $H_2W_4O_{13} \cdot 9H_2O$
Dichte der Lösung:		1,602	2,524	3,650	

Die Löslichkeit kann bei höheren Temperaturen nicht verfolgt werden, weil die konzentrierten Lösungen bei etwa 50° wie Eiweiß gerinnen (s. unten). Die Metawolframsäure soll sich nach Soboleff auch in Äther lösen, und zwar in 100 ccm des Lösungsmittels:

bei	0°	7,8°	18,2°	24,3°	
	83,5	88,4	99,7	110,8	g $H_2W_4O_{13} \cdot 9H_2O$;

wenn die Verbindung einen Teil des Kristallwassers verloren hat, so soll sie sich in Äther nur lösen, wenn das fehlende Wasser ersetzt wird. Nach Rosenheim und Kohn[211]) löst sie sich aber überhaupt nicht in Äther; eine Erklärung dieses Widerspruchs ist nicht möglich.

Die wässerige Lösung von Metawolframsäure ist farblos; ihre Dichte wird nach Scheibler[34]) durch die Formel

$$d_{17,5^0} = 1 + 0{,}00903\,p + 0{,}0000633\,p^2 + 0{,}00000141\,p^3$$

wiedergegeben, wo p den Prozentgehalt an WO_3 bedeutet. Die Dichten einiger gesättigten Lösungen s. oben.

Die Gefrierpunkte der wässerigen Lösungen von Metawolframsäure sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

*) Es handelt sich hier nicht um ein „Ausschütteln" mit Äther, da die Metawolframsäure nicht in den Äther übergeht, sondern eine selbständige Schicht bildet, die auch HCl und Äther enthält; eher könnte man den Vorgang als „Aussalzung" bezeichnen, doch fehlt noch eine nähere Untersuchung dieser eigenartigen Phasentrennung.

**) Ganz analog werden freie Komplexsäuren gewonnen.

g $H_2W_4O_{13}$ auf 100 g Wasser	Gefrierpunkts-erniedrigung	i van't Hoffs Faktor	Autor
0,3489	0,018°	2,53	Soboleff[118])
0,6992	0,034°	2,32	"
1,410	0,062°	2,15	"
2,872	0,117°	1,99	"
5,1	0,19°	1,90	Copaux[243])
5,915	0,228°	1,89	S.
8,563	0,321°	1,92	Rosenheim u. Kohn[211])
10,2	0,36°	1,80	C.
12,58	0,465°	1,80	S.
16,16	0,615°	1,75	R. u. K.
20,4	0,65°	1,63	C.
25,94	0,879°	1,66	S.
30,6	0,96°	1,60	C.

Es scheint demnach mit zunehmender Verdünnung eine ziemlich erhebliche Dissoziation der Säure stattzufinden. Merkwürdigerweise gibt die Säure in absolutem Alkohol keine Siedepunktserhöhung; sie scheint in diesem als Kolloid gelöst zu sein (Rosenheim und Kohn[211]).

Für das molare elektrische Leitvermögen (μ) der Lösungen fand Soboleff bei 25° (auf Ohm umgerechnet):

v =	32	64	128	256	512	1024 l/Mol $H_2W_4O_{13}$
$\mu_{25°}$ =	170,4	233,5	279,1	325,2	371,6	416,7 rez. Ohm.

Die Neutralisationskurve der Metawolframsäure, d. h. ihr elektrisches Leitvermögen bei steigendem Zusatz von Natriumhydroxyd zeigt nach Rosenheim und Kohn[211]) sowie Copaux[243]) einen deutlichen Knick nach Zusatz von $2OH'$ auf $1H_2W_4O_{13}$ oder $6OH'$ auf $\frac{1}{2}H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$.

Die Metawolframsäurelösungen schmecken stark sauer und zeigen auch sonst die Eigenschaften einer starken Säure. Die verdünnten Lösungen sind in der Kälte ganz beständig und auch bei 100° eine Zeitlang haltbar; sehr konzentrierte Lösungen scheiden allmählich auch in der Kälte weißes Wolframtrioxydhydrat ab; bei 100° tritt die Abscheidung von weißer und dann gelber Wolframsäure schon bei geringeren Konzentrationen ein, so daß beim Einengen verdünnter Lösungen bei 100° stets ein Punkt kommt, wo sie wie Eiweiß gerinnen (wichtig für die Darstellung!). Schwefelwasserstoff fällt Metawolframsäurelösungen nicht; wird aber die damit gesättigte Lösung alkalisch gemacht, so tritt Reduktion (Blaufärbung) ein.

Lithiummetawolframat. Die nach den üblichen Verfahren von Scheibler[34]) dargestellten Lösungen konnten nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Aus einer Schmelze von 5 Mol Li_2CO_3 und 12 Mol WO_3 bleibt nach dem Ausziehen mit Wasser das Tetrawolframat $Li_2O \cdot 4WO_3$ in glänzenden, nadelförmigen Prismen zurück (v. Knorre[72])).

Natriummetawolframate. Das sogenannte „wasserfreie Natriummetawolframat", besser Natriumtetrawolframat, $Na_2W_4O_{13}$ erhielt Scheibler[34]) beim Glühen von Parawolframat und Auslaugen des Rückstandes mit Wasser; es geht durch Erhitzen mit Wasser auf 120° in Metawolframat über.

Das 10-Hydrat des Natriummetawolframats $Na_2W_4O_{13} \cdot 10H_2O$*) wird nach den oben (S. 825f.) beschriebenen Verfahren dargestellt. Es kristallisiert

*) Konstitutionsformel (nach S. 795) $Na_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 27H_2O$.

in glänzenden, farblosen, tetragonalen Bipyramiden mit dem Achsenverhältnis a:c = 1:0,9930 (Rammelsberg[68]), Wyrouboff[97])); ältere Autoren hielten die Kristalle für regulär. Die Dichte beträgt bei 13° 3,8467 nach Scheibler, Soboleff[118]) fand d = 4,04. Das Hydrat verwittert an trockener Luft und verliert neben Schwefelsäure den größten Teil seines Wassers. Nach Friedheim[71]) gehen bei 120° 7 Mole H_2O fort, der Rest ganz allmählich bei höherer Temperatur. Bei 240° ist noch $1\,H_2O$ vorhanden. (Einige Angaben von Sabanejeff[121]) über die Wasserabgabe sind nicht verständlich.) Bei mittlerer Temperatur löst 1 Teil Wasser 10,691 Teile kristallisiertes Salz; die Dichte dieser gesättigten Lösung ist 3,02 (Scheibler); nach Forcher[39]) löst sich bei 19° ein Teil Salz in 0,195 Teilen Wasser. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur stark zu.

Den Gefrierpunkt einer Lösung von 4,696 g Salz ($Na_2W_4O_{13} \cdot 10H_2O$?) in 100 g Wasser (?) fand Sabanejeff[121]) zu −0,146°. Der Dampfdruck einer Lösung von a g $Na_2W_4O_{13}$ in 100 g Wasser ist nach Tammann[81a]) bei 100° um b mm niedriger als der des reinen Wassers:

a =	24,01	43,69	89,90	221,2	332,8
b =	6,4	10,0	19,0	63,7	132,2 mm Hg.

Das äquivalente elektrische Leitvermögen*) (λ) bei 25° ist nach Soboleff[118]) (auf Ohm umgerechnet):

v =	32	64	128	256	512	1024 l/g-Äquiv.
$\lambda_{25°}$ =	89,3	98,7	107,6	116,6	126,0	134,1 rez. Ohm.

Die chemischen Eigenschaften der Lösung sind bereits oben (S. 827) mitgeteilt. Zu erwähnen bleibt, daß nach Schön[102]) die Lösung lichtempfindlich ist; Baumwolle, die damit behandelt wurde, färbt sich am Licht rasch blau, die Färbung verschwindet im Dunkeln wieder.

Ein kolloidales Natriummetawolframat will Sabanejeff[121]) erhalten haben durch Eindampfen der von Graham als „kolloidale Wolframsäure" bezeichneten Lösung (vgl. S. 862ff.). Diese entsteht, wenn man eine mit HCl versetzte Natriumwolframatlösung (auf $1\,Na_2WO_4$ kommen 1,5 HCl) dialysiert, wobei niemals alles Alkali von der Wolframsäure zu trennen ist, sondern stets $1\,Na_2O$ auf $4\,WO_3$ in Lösung bleiben. Das beim Eindampfen entstehende Produkt ist amorph, sonst aber dem metawolframsauren Natrium in allen Stücken — auch im elektrischen Leitvermögen — äußerst ähnlich, und es ist kein Grund einzusehen, es von dem gewöhnlichen Salz zu unterscheiden; auffällig ist höchstens seine Bildungsweise. Nach Biltz und Vegesack[208]) enthält die lange dialysierte Lösung $Na_2O : WO_3$ im Verhältnis 2:11, und diese Autoren neigen auch zu der Ansicht, daß darin kolloidale Wolframsäure enthalten ist.

Die Umwandlungsprodukte von Natriummetawolframat bedürfen noch einer näheren Untersuchung.

Beim oxydierenden Schmelzen von Natriummetawolframat bei heller Rotglut erhielt v. Knorre[72]) eine aus glänzenden Schüppchen und Blättchen bestehende Masse, die nach dem Auslaugen Blättchen der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 8WO_3$ hinterließ, die von Säuren und Alkalien nur sehr schwer angegriffen werden.

---

*) Eine Messungsreihe von Eltzbacher[135]) enthält ganz unwahrscheinlich niedrige Zahlen; Sabanejeff[121]) gibt weder Temperatur noch Bezugseinheit an.

Aus einer mit Salz- oder Salpetersäure versetzten Natriummetawolframatlösung erhielt Ullik[50]) bei freiwilligem Verdunsten große farblose oder gelbliche, anscheinend monokline Kristalle der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 8WO_3 \cdot 12H_2O$, die bei mäßigem Erhitzen Wasser verlieren, sich sehr leicht in Wasser lösen und aus dieser Lösung unverändert auskristallisieren. Säuren fällen die Lösung nicht.

Bei Wiederholung von Ulliks Versuchen sowie unter abgeänderten Verhältnissen (2,1 g $Na_2W_4O_{13} \cdot 10H_2O$ in 25 g H_2O + 11,3 ccm HCl von der Dichte 1,124) erhielt Leontowitsch[170]) eine zähe Lösung, die nach Filtration in einer Kältemischung große doppeltbrechende Kristalle (Kombination von Oktaeder und Hexaeder) abschied, die aus Wasser umkristallisiert werden können. Die Zusammensetzung ist $Na_2O \cdot 6WO_3 \cdot 15H_2O$. Friedheim konnte Ulliks Angaben nicht bestätigen.

Ob dies Hexawolframat und Ulliks Oktowolframat sich von besonderen Säuren ableiten oder ob sie einfach als saure Salze der Metawolframate zu betrachten sind, kann zurzeit nicht entschieden werden, ebensowenig ist der Widerspruch zwischen Ulliks und Leontowitschs Versuchen aufzuklären; auch bedarf es noch der Klarstellung, ob zwischen dem leicht löslichen $Na_2O \cdot 8WO_3 \cdot 12H_2O$ und v. Knorres wasserfreiem Salz Beziehungen bestehen.

Kaliummetawolframat. Die Verfahren zur Darstellung sind bereits S. 825f. angegeben. Es sind mehrere Hydrate bekannt.

8-Hydrat $K_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ ($= K_6H_4[H_2(W_2O_7)_6 \cdot 21H_2O]$), tetragonale Oktaeder (Wyrouboff[97])), die sehr schnell verwittern und bei 100° $7H_2O$ verlieren. Neben diesen bilden sich bisweilen lange Nadeln, die vielleicht das 6,5-Hydrat sind (Scheibler[34]), Marignac[38])).

5-Hydrat $K_2W_4O_{13} \cdot 5H_2O$. Metawolframatlösung gibt mit Alkohol einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst; aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten dünne Prismen dieses Hydrates ab; monoklin prismatisch mit dem Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}5945:1:0{,}6609$ und dem Neigungswinkel $\beta = 123^0\,0'$. Das Hydrat verwittert nicht in der Kälte, verliert bei 100° etwa 4 Mole Wasser; es ist sehr leicht löslich (Marignac[38])).

6,5-Hydrat $K_2W_4O_{13} \cdot 6{,}5H_2O$ erhielt Copaux[201]) bei 30° in hexagonalen Prismen vom Achsenverhältnis $a:b = 1:0{,}659$, stark doppeltbrechend, optisch aktiv ($[\alpha]_D = 9^0$), isomorph mit $B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 5K_2O \cdot 36H_2O$ und $SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2K_2O \cdot 18H_2O$.

Rubidiummetawolframat $Rb_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ erhielt Wyrouboff[97]) durch Doppelzersetzung; tetragonal, mit dem Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}9702$, rasch verwitternd.

Ammoniummetawolframate. Es sind zwei Hydrate bekannt. Das 8-Hydrat $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 8H_2O$ ($= (NH_4)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 21H_2O$) kann außer nach den oben (S. 825f.) unter 1 und 2 angegebenen Verfahren noch erhalten werden durch sehr langes Kochen einer Parawolframatlösung oder durch deren Erhitzen auf 150° und spätere Verdunstung (Laurent[15]), Lotz[25]), Riche[28]), Forcher[39]), Taylor[150])), sowie durch vorsichtiges Erwärmen von kristallisiertem Ammoniumparawolframat auf 250° bis 300° bis zum Aufhören des Entweichens von Ammoniak, Lösen in Wasser und Kristallisation*) (Scheibler[34]), Per-

*) Taylor[150]) erhielt auf diesem Wege eine gummiartige Masse, aus der durch Dialyse „kolloidales Ammoniumwolframat" $(NH_4)_2O \cdot 6WO_3 \cdot 4$ bis $6H_2O$ entstand; vielleicht war die Erhitzung zu weit getrieben.

soz[43]), Marignac[46]). Das Hydrat bildet große, glänzende, farblose, tetragonale Oktaeder vom Achsenverhältnis a:c = 1:0,9747 (1:1,012 nach Copaux[201]), isomorph mit $B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 5(NH_4)_2O \cdot 52H_2O$) mit stark positiver Doppelbrechung (Wyrouboff[97])). Das Salz verliert bei 100° 7 Mole Wasser, das letzte nicht unter 200°, bei 120° geht auch NH_3 fort. Das bei 200° entwässerte Salz gibt nach dem Lösen in Wasser wieder Oktaeder (Friedheim[71]), Laurent[15])). Nach Lotz[25]) löst sich 1 Teil bei 15° in 0,84 Teilen Wasser, nach Riche[28]) „bei gewöhnlicher Temperatur" in 0,35 Teilen; die Löslichkeit steigt schnell mit der Temperatur; absoluter Alkohol und Äther lösen das Salz nicht. Die wässerigen Lösungen zeigen starkes Lichtbrechungsvermögen.

Das 6-Hydrat $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot 6H_2O$ kristallisiert aus bei Zusatz von Alkohol zur heißen Metawolframatlösung nach dem Erkalten. Es ist monoklin-prismatisch, mit dem Achsenverhältnis a:b:c = 0,8121:1:0,7963 und dem Neigungswinkel $\beta = 95^0 9'$; bei 100° verliert es 5 Mole Wasser (Marignac[46])).

Ein von Riche[28]) beschriebenes 4-Hydrat ist nach Marignac wahrscheinlich ein saures Silicowolframat.

Sehr nahe verwandt mit dem Metawolframat ist eine Verbindung $3(NH_4)_2O \cdot 16WO_3 \cdot 17H_2O$, die Marignac[46]) aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung von $(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$ in farblosen, wahrscheinlich triklinen Kristallen erhielt, die sehr schnell verwittern; sie entläßt bei 100° etwa 13 Mole Wasser. Die Lösung reagiert sauer und liefert beim Verdunsten wieder $(NH_4)_2O \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$.

Eine Doppelverbindung von Ammoniummetawolframat mit Ammoniumnitrat $(NH_4)_2W_4O_{13} \cdot NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$*) erhielten Marignac[38]) und Friedheim[71]) aus Ammoniummetawolframatlösung unter Zusatz von überschüssigem Ammoniumnitrat in hexagonalen Prismen, die durch reines Wasser zersetzt werden.

Auch Metawolframate aliphatischer Amine[197]) und das Guanidiniumsalz[211]) sind beschrieben worden.

Kupfermetawolframat $CuW_4O_{13} \cdot 11H_2O$ entsteht durch doppelte Zersetzung in Blättern und Tafeln, wahrscheinlich monoklin (Scheibler[34])).

Silbermetawolframat $Ag_2W_4O_{13} \cdot 3H_2O$ erhielt Scheibler[34]) aus einem schwach salpetersauren Lösungsgemisch von $Na_2W_4O_{13} \cdot 10H_2O$ und $AgNO_3$ in wachsglänzenden, aus Oktaedern gebildeten Krusten; trotz der geringen Löslichkeit findet die Abscheidung nur langsam statt. Nach Friedheim[71]) und Rosenheim und Kohn[211]) wird bei etwa 160° erst $1H_2O$ abgegeben, doch beginnt bei 100° schon Zerfall. Ein Silber-Bariummetawolframat kristallisiert in büschelförmig vereinigten Prismen mit schiefer Endfläche aus Lösungen von BaW_4O_{13} und $AgNO_3$ (Scheibler).

Berylliummetawolframat bildet zarte Blätter und ist sehr zerfließlich.

Magnesiummetawolframat $MgW_4O_{13} \cdot 8H_2O$ stellte Scheibler[34]) aus $MgSO_4$ und BaW_4O_{13} dar. Die glänzenden monoklin-prismatischen Kristalle vom Achsenverhältnis a:b:c = 0,6763:1:0,7792 und dem Neigungswinkel $\beta = 106^0 43'$ (Wyrouboff[97])) sind luftbeständig.

Calciummetawolframat $CaW_4O_{13} \cdot 10H_2O$ wurde aus heißer Metawolframsäurelösung und $CaCO_3$ erhalten; triklin-pinakoidal (pseudotetragonal),

*) Die in Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., Bd. III, 1, S. 745 mitgeteilte Formel ist unrichtig.

mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 1,0070 : 1 : 1,3694 und den Achsenwinkeln $\alpha = 91^0\,1'$, $\beta = 93^0\,0'$, $\gamma = 90^0\,16'$ (Scheibler[34]), Wyrouboff[97])).

Strontiummetawolframat $SrW_4O_{13} \cdot 8H_2O$ stellte Scheibler[34]) dar durch Absättigen von heißer Metawolframsäure mit $SrCO_3$. Es kristallisiert monoklin-prismatisch mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 1,0556 : 1 : 0,7999 und dem Neigungswinkel $\beta = 90^0\,21'$ (Wyrouboff[97]), Groth, Chemische Kristallographie Bd. II, S. 607).

Bariummetawolframat $BaW_4O_{13} \cdot 9H_2O$ (= $Ba_3H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 25H_2O$). (Nach Wyrouboff[97]) und Copaux[201]) $9{,}5H_2O$, nach Copaux[243]) $9{,}25H_2O$, nach Zettnow[49]) $8{,}5H_2O$.) Zur Darstellung vermischt man nach Scheibler[34]) heiße Lösungen von Natriummetawolframat und Bariumchlorid (unter Zusatz von etwas HCl) und läßt erkalten; es mischt sich dem auskristallisierenden Salz immer ein weißes Pulver von $BaW_3O_{10} \cdot 6H_2O$ bei, das durch Abschlämmen und Umkristallisieren zu entfernen ist*). Bariummetawolframat kristallisiert in wachsglänzenden Pyramiden mit abgestumpften Ecken, rhombisch-bipyramidal, mit dem Achsenverhältnis 0,9962 : 1 : 1,5070 (Wyrouboff[97]), Groth, Chemische Kristallographie Bd. II, S. 609); isomorph mit $B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot 5BaO \cdot 54H_2O$ (Copaux[201])). Seine Dichte beträgt bei 14^0 4,298. Es ist luftbeständig; bei 100^0 gibt es $6H_2O$ ab, das weitere Wasser entweicht allmählich, vollständig erst bei 220^0 unter Zersetzung (Friedheim[71])); beim Glühen wird es ganz unlöslich. In heißem Wasser ist $BaW_4O_{13} \cdot 9H_2O$ in erheblichem Maße löslich; durch kaltes Wasser tritt eine teilweise Zersetzung unter Abscheidung von $BaW_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ein, das beim Erhitzen sich wieder löst. Das Bariummetawolframat hat vielfach als Ausgangsstoff für die Bereitung der anderen Salze gedient.

Zinkmetawolframat $ZnW_4O_{13} \cdot 10H_2O$ ($8H_2O$ zwischen 6^0 und 20^0 nach Wyrouboff[97])), erhältlich aus $ZnSO_4$ und $BaW_4O_{13} \cdot 9H_2O$, bildet sehr leicht lösliche Kristalle (Scheibler[34])); nach Wyrouboff[97]) ist es monoklin-prismatisch, mit dem Achsenverhältnis a : b : c = 1,6626 : 1 : 0,7557 und dem Neigungswinkel $\beta = 105^0\,57'$.

Cadmiummetawolframat $CdW_4O_{13} \cdot 10H_2O$ wird wie das Zinksalz dargestellt; es bildet stark glänzende Quadratoktaeder (Scheibler[34])) vom Achsenverhältnis a : c = 1 : 0,9936 nach Wyrouboff[97]). Es ist luftbeständig, gibt bei 100^0 bis 110^0 $7H_2O$ ab, den Rest unter Zersetzung erst bei viel höherer Temperatur (Friedheim[71])).

Mercurometawolframat $Hg_2W_4O_{13} \cdot 25H_2O$ (?) bildet sich wie das Bleisalz; nach dem Trocknen wird es zitronengelb. Nach Friedheim[71]) entsteht auf diesem Wege nur das Parawolframat $3Hg_2O \cdot 7WO_3 \cdot 15H_2O$, während Copaux[243]) aus konzentrierter Metawolframsäure und salpetersauren Hg'-Lösungen Kristallpulver mit quadratischen oder pseudooktaedrischen Kristallen erhielt, je nachdem W_4O_{13}'' oder Hg' im Überschuß war. In diesen Produkten war etwa $1{,}7Hg_2O$ auf $4WO_3$ vorhanden. Gelegentlich wurde auch eine Verbindung $9Hg_2O \cdot 24WO_3 \cdot N_2O_5 \cdot 29H_2O$ erhalten, die sich als $Hg^I_8H_2[H_2(W_2O_7)_6] \cdot HgNO_3 \cdot 12{,}5H_2O$ deuten läßt; sie ist von Interesse, weil hier die Metawolframsäure eine höhere Basizität zeigt als gewöhnlich.

*) Ein von Zettnow[49]) angegebenes Darstellungsverfahren, bei dem Natriumhydrophosphat benutzt wird, liefert sehr wahrscheinlich ein phosphorwolframsaures Salz.

Aluminiummetawolframat kristallisiert nicht.

Thallometawolframat $Tl_2W_4O_{13} \cdot 3H_2O$ entsteht nach Rosenheim und Kohn[211]) wie das analoge Silbersalz als gelblichweißes, fast unlösliches Kristallpulver, das bei etwa 90° $2H_2O$ verliert.

Cermetawolframat $Ce_2(W_4O_{13})_3 \cdot 30H_2O$ bildet nach Scheibler[34]) luftbeständige Prismen, die nach Wyrouboff[97]) triklin-pinakoidal sind; auch die anderen seltenen Erden geben kristallisierte Metawolframate, von denen das Lanthansalz gleiche Zusammensetzung und Kristallform mit dem Cersalz hat.

Bleimetawolframat $PbW_4O_{13} \cdot 5H_2O$ entsteht als unlöslicher, weißer, flockiger Niederschlag in konzentrierten neutralen und sauren Lösungen von $(W_4O_{13})''$ durch $Pb^{\cdot\cdot}$; es ist in heißer Salpetersäure löslich (Scheibler[34]), Friedheim[71])); Rosenheim und Kohn[211]) dagegen erhielten auf demselben Wege wenig lösliche, glänzende Nadeln von $PbW_4O_{13} \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$.

Manganometawolframat $MnW_4O_{13} \cdot 10H_2O$ wird wie das Zinksalz erhalten in hell bernsteinfarbenen Quadratoktaedern (Scheibler[34])), nach Wyrouboff[97]) tetragonal vom Achsenverhältnis $a:c = 1:0{,}9919$. Die Abgabe des Kristallwassers verläuft wie beim Cadmiumsalz (Friedheim[71])).

Ferrometawolframat wird durch Auflösen von Eisen in Metawolframsäure erhalten und ist kristallisierbar; das Ferrisalz konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Kobaltmetawolframat $CoW_4O_{13} \cdot 9H_2O$ ($9{,}5H_2O$ nach Wyrouboff[97])), durch doppelte Umsetzung erhalten (Scheibler[34])), ist rhombisch-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis $0{,}9878:1:1{,}3764$ (Wyrouboff[97])).

Nickelmetawolframat $NiW_4O_{13} \cdot 8H_2O$, durch doppelte Umsetzung erhalten, bildet monokline Prismen und Tafeln (Scheibler[34])) vom Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}6555:1:0{,}7464$ und dem Neigungswinkel $\beta = 106° 22'$ (Wyrouboff[97])).

Wolframbronzen.

Bei der Reduktion von saurem Natriumwolframat durch Wasserstoff entdeckte Wöhler[7]) das erste Glied einer Verbindungsreihe, die man jetzt als „Wolframbronzen" bezeichnet, und die wegen ihrer sonderbaren Eigenschaften vielfach die Chemiker beschäftigt haben. Wir verstehen unter „Wolframbronzen" die intensiv gefärbten und chemisch äußerst widerstandsfähigen Reduktionsprodukte saurer Wolframate der Alkalien und Erdalkalien, die durchweg neben ein oder mehreren Atomen W^{VI} ein Atom W^{IV} enthalten; ihre Zusammensetzung ist demnach $(R_2O)_x \cdot (WO_3)_y \cdot WO_2$, worin alle neueren Autoren $x = 1$ annehmen, während y Werte von 1 bis 7 zeigt; die empirische Formel wird also $R_2(WO_3)_{y+1}$.

Für die Darstellung der Wolframbronzen kommen hauptsächlich drei Verfahren in Betracht:

1. Reduktion eines sauren Wolframats (oder einer Schmelze, die der Zusammensetzung nach einem solchen entspricht) mit Wasserstoff, Leuchtgas oder metallischem Zinn bei hoher Temperatur (Wöhler[7]), Wright[22])).
2. Elektrolytische Reduktion einer Polywolframatschmelze (Scheibler[34])).
3. Synthese durch Zusammenschmelzen eines Wolframats (normal oder sauer) mit WO_2 unter Ausschluß von Luft (Brunner[157])).

Alle Wolframbronzen zeigen lebhafte Farben: goldgelb, rotgelb, purpurrot, violett, blau, schwarzblau; im allgemeinen ändert sich die Färbung mit

zunehmendem Wolframgehalt in der angegebenen Reihenfolge, doch sind violette und blaue Töne vorherrschend; vielfach tritt auch lebhafter Metallglanz (wie Gold oder Kupfer) hinzu, wodurch es wohl bedingt wird, daß ein und dieselbe Bronze feucht oder trocken verschiedene Färbungen zeigt. Nur ganz dünne Schichten der Bronzen lassen Licht hindurchgehen; die Suspensionen ihrer feinen Pulver zeigen im durchfallenden Licht oft eine der Substanz komplementäre Färbung.

Die Wolframbronzen kristallisieren meist ausgezeichnet, sehr häufig in Würfeln oder Nadeln; ihre Dichte ist sehr erheblich: sie liegt zwischen 6,5 und 7,5. Sie leiten die Elektrizität vollkommen auch in der Kälte, und zwar ist ihr Leitvermögen „metallisch".

In Wasser sind sie ganz unlöslich; von allen Säuren einschließlich Flußsäure werden sie nicht angegriffen; selbst heißes Königswasser wirkt nur auf einige von ihnen in stärkerem Umfange ein; gegen wässerige Alkalien sind sie ebenso widerstandsfähig, und es bedarf ganz besonders kräftiger oder spezifischer Agentien, um sie zu zerstören, z. B. Schmelzen mit Alkalien, mit Schwefel, Ammoniumpersulfat oder Ammoniumbisulfat.

Es ist den Bemühungen zahlreicher Chemiker bisher nicht gelungen, auf dem Gebiet der Wolframbronzen Ordnung zu schaffen und gesicherte Ergebnisse zu erzielen. Scheinbar identischen und unter ganz ähnlichen Verhältnissen entstehenden Verbindungen wurden verschiedene Formeln beigelegt, und bisweilen wurde auch für äußerlich verschiedene Stoffe die gleiche Zusammensetzung in Anspruch genommen. Fast jede neuere Untersuchung bringt auch neue Verbindungen, aber nur selten werden die Ergebnisse des einen Autors von dem folgenden gebilligt oder gar bestätigt. Unter diesen Umständen, wo auch noch die Zusammensetzung der Bronzen im einzelnen unbestimmt ist, kann man sich natürlich eine begründete Vorstellung von ihrer chemischen Natur oder ihrer Konstitution nicht machen, wohl aber kann man mit einiger Klarheit übersehen, welches die Gründe sind, die hier den Fortschritt so sehr erschwert haben.

Zunächst bietet die Analyse der Wolframbronzen erhebliche Schwierigkeiten verschiedener Art. Um die Formel der Bronzen finden zu können, ist es notwendig, die Verhältnisse Basis: Gesamtwolfram und Wolframdioxyd Wolframsäure zu bestimmen. Für die Feststellung des ersten muß die Substanz in Lösung gebracht werden, was nur mit Hilfe energisch wirkender Aufschlußmittel möglich ist, deren Anwendung bekanntlich vielfach zu Ungenauigkeiten Veranlassung gibt; bei dem hohen Atomgewicht des Wolframs fallen aber alle Analysenfehler besonders schwer ins Gewicht, wie aus den vielen widersprechenden Angaben über die Zusammensetzung der Polywolframate deutlich zu erkennen ist. Das Verhältnis $WO_2 : WO_3$ hat man oft aus der Gewichtszunahme beim Glühen (Sauerstoffaufnahme, Übergang in Wolframate) bestimmt; hierbei ist die Oxydation häufig nicht vollständig, indem die inneren Teile der Bronze unzugänglich sind, bisweilen auch von geschmolzenen Teilen umhüllt werden: die Gewichtszunahme fällt zu klein aus. Andererseits tritt bei zu hoher Temperatur in Alkalibronzen leicht ein Alkaliverlust ein, der ebenfalls eine zu geringe Sauerstoffaufnahme vortäuscht. Auch durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd (Brunner[157]) sind diese Fehler nur zum Teil zu beseitigen. Dagegen ist das Verhältnis $WO_2 : WO_3$ ziemlich sicher nach einer von Philipp[69]) aufgefundenen auffälligen Reaktion zu bestimmen: Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung werden

die Wolframbronzen zu Wolframaten oxydiert, während eine dem WO_2 äquivalente Silbermenge ($2Ag = 1WO_2$) ausgeschieden wird, die die Sauerstoffaufnahme angibt. Diese Reaktion, die dadurch so auffällig ist, daß die Bronzen sonst gegen alle Agentien, auch die starken Oxydationsmittel, so sehr beständig sind, geht bei den wolframärmeren (bis $4WO_3$ auf $1R^I_2O$) schon bei 100° vonstatten, bei wolframreicheren kann sie in der Druckflasche oder in geschlossenem Rohr durchgeführt werden. Immerhin läßt auch dies Verfahren bisweilen im Stich, weil die zur Oxydation der Bronzen erforderliche Sauerstoffmenge meist nur etwa 1 Proz. bis 3 Proz. beträgt, so daß auch ein kleiner Fehler schon eine erhebliche Veränderung der Formel bedingen kann.

Außer diesen analytischen Schwierigkeiten ist noch ein zweiter wichtiger Punkt vorhanden, der bisher die Aufklärung der Natur der Bronzen vereitelt hat, nämlich die Unsicherheit über die Einheitlichkeit der Produkte. Die vollkommene Unlöslichkeit der Bronzen macht jede rationelle Trennung von begleitenden Stoffen und von verschiedenen Bronzen unmöglich. In vielen Fällen wird geradezu angegeben, daß nebeneinander mehrere — durch Farbe und Kristallform unterschiedene — Bronzen entstehen, die allenfalls durch Aussuchen, Schlämmen oder nach ihrem spezifischen Gewicht gesondert werden können; aber es fehlt jeder Maßstab für die Wirksamkeit dieser Trennungsverfahren, und da nun auch noch verschieden zusammengesetzte Bronzen bisweilen äußerlich kaum Unterschiede zeigen, so sind sicher mancherlei Gemische als Individuen analysiert und beschrieben worden. Gerade die Verschiedenheit der Zusammensetzung bei ähnlichen äußeren Eigenschaften legt den bisher noch nicht berücksichtigten Gedanken nahe, daß bei den Bronzen die Bildung fester Lösungen eine wichtige Rolle spiele, wodurch mancherlei Widersprüche ihre Aufklärung finden könnten.

Als weitere Gründe für die mangelnden Erfolge bei der Erforschung der Wolframbronzen müssen ihre Bildungsverhältnisse gelten. Zunächst sind die Angaben der meisten Autoren über die benutzten Darstellungsverfahren wenig genau, z. B. durchweg ohne Temperaturmessungen, und deswegen kaum reproduzierbar; dann aber bilden sich die Bronzen bei sehr hoher Temperatur in einer halb oder vollständig geschmolzenen Masse von Stoffen, die selbst zum Teil nur äußerst wenig löslich sind, und die allenfalls entfernt werden können, wenn sie anhaften, keineswegs aber, wenn sie eingeschlossen sind. Dazu kommt schließlich noch, daß die Bronzen als Reduktionsprodukte bei ihrer hohen Bildungstemperatur wieder zur direkten Aufnahme von Sauerstoff befähigt sind und daß bis in die neueste Zeit hinein kaum jemals Vorsorge getroffen wurde, diese Rückoxydation zu verhindern*).

Aber selbst wenn die Bildung der Bronzen unter Ausschluß von sauerstoffhaltigen Gasen und unter gut definierten Bedingungen (konstanter Temperatur) stattfindet, ist noch keine Gewähr für die Bildung einheitlicher Stoffe vorhanden, weil die wolframärmeren Bronzen bei höherer Temperatur einen ganz merkwürdigen Zerfall in metallisches Wolfram und Wolframate erleiden, wie z. B. die folgende Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$3Na_2W_2O_6 \text{ (gelbe Natriumbronze)} \rightleftarrows Na_2WO_4 + 2Na_2W_2O_7 + W.$$

Diese Reaktion ist umkehrbar; sie schreitet mit steigender Temperatur von links nach rechts fort und kann zurückgehalten werden durch größere Zu-

*) Auch CO_2 vermag die Bronzen unter Bildung von CO zu oxydieren (Brunner).

sätze der dabei entstehenden Wolframate (v. Knorre[72]), Brunner[157])). Unter Berücksichtigung all dieser Umstände erscheint eine eingehende Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Bronzen unnötig, und es mag die folgende kurze Zusammenstellung genügen.

Lithiumwolframbronzen (Scheibler[34]), v. Knorre[73]), Feit[84]), Hallopeau[139]), Brunner[157])):

$Li_2W_4O_{12}$, stahlblaue Tafeln, d = 7,50[157]);
$Li_2W_5O_{15}$, stahlblau[73, 157]);
$Li_2W_7O_{21}$, stahlblau (?)[157]);
$Li_2W_5O_{15} \cdot 3K_2W_4O_{12}$, violette Nadeln[84]).

Natriumwolframbronzen (Wöhler[7]), Malaguti[8]), Wright[22]), Scheibler[34]), Philipp und Schwebel[65]), Philipp[69]), Brunner[157])). Die Natriumsalze zeigen die charakteristischsten Eigenschaften und sind am ausführlichsten untersucht:

Goldgelbe Bronze $Na_2W_2O_6$, Würfel, d = 7,28[157]);
Purpurrote Bronze $Na_2W_3O_9$, Oktaeder, d = 7,22[69, 157]);
Violette Bronze $Na_2W_4O_{12}$, Nadeln, d = 7,195[157]);
Blaue Bronze $Na_2W_5O_{15}$, Würfel mit Kupferreflex[69, 157]).

Kaliumwolframbronzen (Laurent[12]), Zettnow[49]), v. Knorre[72]), Hallopeau[139]), Schäfer[152]), Brunner[157])). Nach v. Knorre und Schäfer existiert nur $K_2W_4O_{12}$, rötlichviolette Prismen. Alle anderen Autoren beschreiben noch weitere Verbindungen; z. B. erhielt Brunner außerdem $K_2W_3O_9$, rotviolett, und blaue Gemische, in denen er $K_2W_4O_{12}$, $K_2W_5O_{15}$, $K_2W_6O_{18}$, $K_2W_8O_{24}$ annimmt.

Kalium-Natriumbronzen (v. Knorre[72]), Feit[84])):

$3K_2W_4O_{12} \cdot 2Na_2W_3O_9$ und $5K_2W_4O_{12} \cdot 2Na_2W_5O_{15}$ sind dunkelrot.

Erdalkali-Alkali-Wolframbronzen (Engels[158])):

$CaW_4O_{12} \cdot 5Na_2W_5O_{15}$, blaue Säulen;
$CaW_4O_{12} \cdot 10Na_2W_3O_9$, purpurrote Würfel und Säulen;
$CaW_4O_{12} \cdot 5K_2W_4O_{12}$, rote Nadeln;
$SrW_4O_{12} \cdot 5Na_2W_5O_{15}$, violette Säulen;
$SrW_4O_{12} \cdot 12Na_2W_3O_9$, karminrote Säulen;
$SrW_4O_{12} \cdot 5K_2W_4O_{12}$, rote Nadeln;
$2BaW_4O_{12} \cdot 3Na_2W_5O_{15}$, dunkelblau;
$BaW_4O_{12} \cdot 5Na_2W_3O_9$, gelbrote Würfel;
$BaW_4O_{12} \cdot 5K_2W_4O_{12}$, violettrote Prismen.

Wolframtrisulfid und die Sulfowolframate.

Beim Auflösen von Wolframtrioxydhydrat in Schwefelalkalien, bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale oder alkalische Wolframatlösungen*) (oder -suspensionen) sowie beim Schmelzen von Wolframaten mit Schwefel wird der Sauerstoff der Wolframsäure teilweise oder vollständig durch Schwefel ersetzt, und es entstehen Sulfowolframate oder Oxysulfowolframate, die bei Behandlung mit Säuren Wolframtrisulfid liefern. Die Existenz von Wolframoxysulfiden, über die einige Literaturangaben vorliegen, ist noch sehr zweifelhaft.

*) Saure Lösungen werden reduziert.

Wolframtrisulfid WS_3 wird erhalten, wenn man Lösungen von Alkalisulfowolframat (s. unten) mit überschüssiger Säure versetzt; Fällung, Isolierung, Auswaschung und Trocknung müssen möglichst unter Ausschluß von Luft stattfinden, weil sonst das Produkt Sauerstoff enthält (Berzelius[6]), v. Uslar[26]), Corleis[77])). Praktisch wird das Sulfowolframat durch Verschmelzen von Wolframit (300 g) mit Na_2SO_4 (700 g) und Kohle (120 g) bei heller Rotglut erhalten (v. Uslar[26]), Weiß[203])).

WS_3 ist ein schokoladebraunes Pulver, das beim Erhitzen unter Ausschluß von Luft leicht Schwefel abgibt unter Bildung von WS_2. Über die Reaktion mit CaO unter Bildung von Metall s. S. 722. Es reagiert leicht mit Chlor, liefert beim Erhitzen an der Luft WO_3 und kann durch Wasserstoff nicht vollständig reduziert werden[203]). Von reinem Wasser wird es unter Bildung einer Kolloidlösung aufgenommen. Alkalihydroxyde, -carbonate und -sulfide lösen es mit dunkelbrauner Farbe; die Lösungen enthalten nach ihrer Färbung neben Sulfo- und Oxysulfowolframaten wohl auch kolloidales WS_3. Wie die leichte Bildung der Sulfowolframate beweist, leitet sich WS_3 von einer starken Sulfosäure ab.

Kolloidales Wolframsulfid wird in dem Abschnitt „Kolloidchemie des Wolframs" (S. 867) besprochen.

Wolframoxysulfide sollen mehrfach erhalten sein, doch sind die Angaben (Berzelius[6])) ganz unsicher.

Eine Verbindung von Wolframtrisulfid mit Wolframhexachlorid $3WS_3 \cdot WCl_6$ erhielt Defacqz[142]) aus WCl_6 und flüssigem Schwefelwasserstoff unter Druck; braun, unlöslich in CS_2 und Alkohol, durch Wasser zersetzlich.

Sulfowolframate und **Sulfooxywolframate** bilden sich beim Auflösen von Wolframtrioxydhydrat in Alkalihydrosulfid sowie bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale und alkalische Wolframatlösungen (oder -suspensionen). Es sind die folgenden Verbindungstypen bekannt:

$$R^I_2WO_3S \qquad R^I_2WO_2S_2 \qquad R^I_2WOS_3 \qquad R^I_2WS_4,$$

von denen der letzte entsteht, wenn die Wolframatlösungen völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden, während sich sonst die schwefelärmeren Verbindungen bilden; also handelt es sich um eine Massenwirkung. Diese Verbindungen sind schwach gelb bis gelbbraun gefärbt und zum großen Teil gut kristallisiert. Von ihren Lösungen ist nur sehr wenig bekannt, doch gibt Corleis[77]) die folgenden Unterscheidungsreaktionen für die verschiedenen Reihen an: Überschichtet man eine Lösung mit einem Alkoholäthergemisch und setzt Salzsäure zu, so wird, wenn ein Sulfowolframat vorliegt, der Äther dunkelbraun, die wässerige Schicht farblos; bei den Oxywolframaten wird gleichfalls der Äther gefärbt, aber gleichzeitig die wässerige Lösung milchig getrübt. Lösungen der Sulfowolframate werden durch $ZnSO_4$ nicht getrübt; Trisulfooxywolframate werden dadurch bald zitronengelb getrübt und später entsteht eine gelbe Fällung; Disulfodioxywolframat gibt mit $ZnSO_4$ sofort einen hellgelben Niederschlag, der durch HCl wieder verschwindet, worauf aber bald wieder ein schmutzigblauer Niederschlag ausfällt; Sulfotrioxywolframat gibt mit $ZnSO_4$ einen weißen Niederschlag, der sich in Salzsäure löst.

Die den Salzen zugrunde liegenden freien Säuren sind noch nicht erhalten worden.

Die auffällige Tatsache, daß bei den Sulfowolframaten die komplizierten Verbindungstypen der gewöhnlichen Wolframate, z. B. Parawolframate, fehlen,

findet wohl seine Erklärung darin, daß es nicht möglich ist — oder vielleicht auch nur nicht versucht ist —, die Alkalität der Lösungen zu vermindern, ohne eine Abscheidung von WS_3 zu erhalten.

Sulfowolframate R_2WS_4. Das Natriumsalz Na_2WS_4 erhielt Corleis[77]) aus $(NH_4)_2WS_4$ und NaSH; die Kristalle zerfließen leicht an der Luft; sie sind auch in Alkohol löslich.

Das Kaliumsalz K_2WS_4 wird dargestellt durch Absättigen von K_2WO_4-Lösung mit H_2S (Berzelius[6])) oder aus $(NH_4)_2WS_4$ und KSH (Corleis[77])); es kristallisiert rhombisch-bipyramidal (Kalkowsky[85])) und ist gelb gefärbt, schmilzt unzersetzt. Sehr leicht löslich; die Lösung kann noch weiteres WS_3 aufnehmen; sie scheidet an der Luft WS_3 und S ab. — Eine Verbindung $K_2WS_4 \cdot KNO_3$ (rubinrote Kristalle) hat Berzelius beschrieben.

Ammoniumsalz $(NH_4)_2WS_4$ kristallisiert aus einer Lösung von $WO_3 \cdot 2H_2O$ in überschüssigem Ammoniak, die mit H_2S vollständig gesättigt wurde (Berzelius[6]), Corleis[77])). Die hellorangen, durchscheinenden, metallisch schillernden Kristalle sind rhombisch-bipyramidal vom Achsenverhältnis 0,778 : 1 : 0,5675, isomorph mit $(NH_4)_2MoS_4$ (Vater[76])). Beim Erhitzen bleibt WS_2 zurück. An trockener Luft ist das Salz beständig, an feuchter zersetzlich; in Wasser löst es sich leicht; die Lösung zersetzt sich langsam an der Luft.

Die Salze von Calcium, Strontium und Barium erhielt Berzelius[6]) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Suspensionen der entsprechenden Wolframate, die dabei zuerst eine zitronengelbe Lösung liefern, aus der sich Kristalle abscheiden. Die Lösungen nehmen noch überschüssiges WS_3 auf.

Von Trisulfooxywolframaten ist nur das Kaliumsalz $K_2WOS_3 \cdot H_2O$ bekannt, das aus einer mit H_2S gesättigten Lösung von K_2WO_4 durch Alkohol — oder auch freiwillig — auskristallisiert. Die zitronengelben quadratischen Tafeln, die sich leicht zersetzen, sind sehr leicht löslich in Wasser.

Disulfodioxywolframate. Das Kaliumsalz $K_2WO_2S_2 \cdot H_2O$ kristallisiert bisweilen bei Darstellung von K_2WS_4 und entsteht beim Schmelzen von K_2WO_4 mit S unter Luftabschluß. Die Lösung dieser Schmelze gibt zitronengelbe, rechteckige, in Wasser leichtlösliche Tafeln; diese verlieren beim Erhitzen Wasser und schmelzen unter Luftabschluß ohne Zersetzung (Berzelius[6]), Corleis[77])).

Das Ammoniumsalz $(NH_4)_2WO_2S_2$ erhält man aus einer Lösung von 10 g $WO_3 \cdot 2H_2O$ in 40 ccm Ammoniak (von der Dichte 0,90) und 10 ccm Wasser nach Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Ausscheidung gelber Kriställchen (Corleis[77])). Diese sind triklin pinakoidal (Kalkowsky[85]), Groth, Chemische Kristallographie Bd. II, S. 663); nicht hygroskopisch, in feuchtem Zustande leicht zersetzlich, trocken sehr beständig.

Von Sulfotrioxywolframaten ist nur das Kaliumsalz $K_2WO_3S \cdot H_2O$ bekannt, das aus einer Lösung von 10 g K_2WO_4 in 5 g Wasser beim Einleiten von H_2S bis zur Bildung eines gelben Niederschlags und Zusatz von viel Alkohol sich aus der wässerigen Schicht in warzigen Kristallbüscheln abscheidet. Fast farblos, sehr zerfließlich (Corleis[77])).

Wolframtriselenid WSe_3. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von saurem Natriumwolframat tritt eine tief braunrote Färbung ein,

wobei aller Wahrscheinlichkeit nach die Selen-Analoga der Sulfowolframate entstehen. Durch Säuren wird aus einer solchen Lösung — unter Entwicklung von H_2Se — schwarzes WSe_3 gefällt, das nach dem Trocknen glänzend schwarz ist. Es gibt leicht beim Erhitzen Selen ab unter Bildung von WSe_2. In Alkalien, Alkalisulfiden und -seleniden löst es sich leicht (Uelsmann[33]).

Perwolframsäure und Perwolframate.

Bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Wolframsäure und Wolframate bilden sich sauerstoffreiche Verbindungen, die als Analoga der Hydroperschwefelsäure (H_2SO_5), Überschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) und ihrer Verwandten zu betrachten sind. Die Untersuchung dieser Stoffe ist noch nicht weit fortgeschritten, was zum Teil wenigstens auf ihre große Zersetzlichkeit zurückzuführen ist. Die bisher beschriebenen Verbindungen lassen sich durchweg als Hydroperoxydverbindungen der Wolframsäure betrachten; es liegen keinerlei Gründe vor — wie beim Chrom —, in ihnen eine höhere Wertigkeit des Wolframs als 6 anzunehmen.

Nach Cammerer[92]) löst sich geglühtes Wolframtrioxyd — und natürlich auch die hydratische Wolframsäure — in Hydroperoxydlösung bei Siedetemperatur zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Konzentrieren zähflüssig wird und schließlich eine gelbe, amorphe Masse hinterläßt, die die Zusammensetzung $WO_3 \cdot H_2O \cdot H_2O_2$ besitzen soll. Sie löst sich in Wasser wieder vollständig auf; die Lösung zeigt ausgesprochene Säureeigenschaften.

Über die in derartigen Perwolframsäurelösungen enthaltenen Stoffe geben einige Verteilungsversuche Pissarjewskys[160]) Auskunft; es wurden angesäuerte und mit verschiedenen Mengen Hydroperoxydlösung versetzte Lösungen bei 20° mit Äther ausgeschüttelt und aus den Abweichungen vom Verteilungskoeffizienten von H_2O_2 zwischen Äther und Wasser (0,064 bei 20°) die an Wolframsäure gebundene Menge Hydroperoxyd berechnet.

Zusammensetzung der Lösung:	Mole gebundenes H_2O_2 auf 1 WO_3
1/2 mol. Na_2WO_4; 1/8 mol. H_2SO_4; 0,265 mol. freies H_2O_2	1,34
„ „ „ „ 0,200 „ „ „	1,13
„ „ „ „ 0,097 „ „ „	0,77

Es folgt hieraus, wenn man die einfachsten Verhältnisse annimmt, daß in solchen Lösungen die Säuren $WO_2(OOH)_2$ und $WO_2(OOH)(OH)$ vorhanden sind, von denen die erste aber nur bei größerem Überschuß an Hydroperoxyd bestehen kann; es stellt sich in der Lösung also folgendes Gleichgewicht ein:

$$nWO_2(OOH)_2 + (n + m)\,H_2O \rightleftarrows (n - m)\,WO_2(OOH)(OH) + mWO_2(OH)_2 + (n + m)\,H_2O_2,$$

dessen rechte Seite auch bei Überschuß von H_2O_2 vorherrscht. Bestätigt wird dies durch die von Pissarjewsky[140, 154]) ausgeführte Bestimmung der Wärmetönungen, die bei Zusatz steigender Mengen H_2O_2 zu sauren Wolframatlösungen ($1Na_2WO_4 + 1H_2SO_4$) hervorgebracht werden:

Mole H_2O_2 auf 1 Mol WO_3:	1	2	3	4	5	6	10
Wärmetönung:	+ 889	1536	2001	2728	3233	3335	3466 cal.

Die mit steigendem Überschuß an H_2O_2 immer zunehmende Wärmetönung zeigt, daß die Perwolframsäuren stark hydrolysiert sind. Übrigens

scheint die Zusammensetzung der weiterhin angeführten Perwolframate darauf zu deuten, daß auch noch Perwolframsäuren existieren, die mehr als $2H_2O_2$ auf $1WO_3$ enthalten. Bei einer etwaigen quantitativen Untersuchung dieser Gleichgewichte wäre zu beachten, daß in angesäuerten Wolframatlösungen auch Parawolframat- und Metawolframationen auftreten.

Aus den soeben angeführten thermischen Bestimmungen leitet Pissarjewsky[140]) die Bildungswärme der Perwolframsäure H_2WO_5 (in Lösung) aus Wolframsäure und Sauerstoff zu — 18154 cal ab.

Messungen des Oxydationspotentials von sauren und alkalischen Perwolframatlösungen an indifferenten Elektroden sind von Mazzucchelli und Barbero[177]) ausgeführt; sie haben zu allgemeinen Schlüssen nicht geführt.

Die Perwolframate, zu denen auch eine fluorhaltige Verbindung gerechnet werden soll, sind weiße oder gelbliche, nur zum Teil kristallisierte Stoffe, die durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Wolframate und Konzentrieren der Lösung oder Fällung mit Alkohol dargestellt werden. Die bei erhöhter Temperatur bereiteten Lösungen liefern Verbindungen, die auf $1WO_3$ höchstens $1H_2O_2$ enthalten; arbeitet man aber mit starker Kühlung, so tritt mehr Hydroperoxyd in die Salze ein. Die sauerstoffreicheren Perwolframate zerfallen schnell an der Luft und mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung; alle liefern mit konzentrierter Schwefelsäure Ozon, mit verdünnter jedoch Hydroperoxyd; ihre Lösungen machen aus Kaliumjodid Jod frei.

Die früher von Melikoff und Pissarjewsky[128, 134, 140]) für diese Stoffe aufgestellten Konstitutionsformeln sind auch von Pissarjewsky[160]) jetzt verlassen zugunsten der Annahme, daß alle Verbindungen betrachtet werden können als Abkömmlinge von $W(OH)_6$, in dem mehr oder weniger Hydroxylgruppen durch Hydroperoxydreste ersetzt sind, und als deren Anhydride. Eine Aufstellung von einzelnen „Konstitutionsformeln" mag aber bei der immerhin noch vorhandenen Unsicherheit der empirischen Formeln unterbleiben.

Natriumsalze. $Na_2W_2O_8 \cdot 2H_2O$ erhielt Péchard[93]) aus einer heiß bereiteten Lösung nach starker Konzentration als weiße, strahlenförmige Kristalle, die sehr leicht löslich sind.

$Na_2W_2O_9 \cdot 6H_2O$ stellte Pissarjewsky[140]) aus warm bereiteter Lösung durch Alkoholfällung dar in mikroskopischen, rhombischen, weißgelblichen Prismen, die etwas zerfließlich sind.

In einer an aktivem Sauerstoff 0,2 n-Lösung dieses Salzes fanden Mazzucchelli und Barbero[177]) Oxydationspotentiale von $\varepsilon_h = +0{,}746$ bis $+0{,}733$; in halb so konzentrierten, aber gleichzeitig an Schwefelsäure normalen Lösungen war $\varepsilon_h = +0{,}891$ bis $+0{,}865$.

$Na_2H_2WO_8 = Na_2WO_6 \cdot H_2O_2$ entsteht aus stark gekühlten Lösungen des vorigen Salzes, NaOH und H_2O_2 durch Alkoholfällung unter starker Kühlung als gelbes, sehr unbeständiges Pulver (Melikoff und Pissarjewsky[128])).

$(Na_2WO_6)_2 \cdot H_2O_2 \cdot 7H_2O$ bildet sich wie das vorige Salz bei etwas anderen Mengenverhältnissen und ist ihm auch sonst ganz ähnlich[128]).

Kaliumsalze. $K_2WO_8 \cdot H_2O$ wurde ganz analog wie $Na_2H_2WO_8$ erhalten[128]); es ist gelblich, explodiert beim Zerreiben und Erwärmen.

Verwandt mit diesen Perwolframaten ist das

Kaliumfluoroxyperwolframat $WO_3F_2 \cdot 2KF \cdot H_2O = F_4W(OOK)(OK) \cdot H_2O$, das Piccini[98]) durch Lösen von $WO_2F_2 \cdot 2KF \cdot H_2O$ in heißer H_2O_2-Lösung und Abkühlen erhielt als feine, an der Luft unveränderliche Blättchen

(wahrscheinlich mit dem analogen Molybdänsalz isomorph), aus denen erst bei 150° Sauerstoff fortgeht. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem reichlich löslich. Die Lösung ist ziemlich beständig. Sie zeigt nach Mazzucchelli und Barbero[177]) bei einer Konzentration von 1 Mol in 15 l Wasser das Oxydationspotential $\varepsilon_h = +0{,}787$ bis $+0{,}751$.

Außerdem sind hier noch zu nennen die komplexen „Ozowolframoxalate" von Mazzucchelli und Inghilleri[192]), die aus Wolframaten durch Zusatz von Oxalsäure und Wasserstoffperoxyd entstehen; beschrieben sind $Na_2C_2O_4 \cdot WO_4 \cdot 5H_2O$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot WO_4 \cdot H_2O$, und $CaC_2O_4 \cdot WO_4 \cdot H_2O$. Es handelt sich hier offenbar um Heteropolysäuren, die im letzten Abschnitt dieses Bandes charakterisiert sind.

Verbindungen des Wolframs unbestimmter Wertigkeit; Wolframlegierungen.

Wolframnitride und verwandte Stoffe. Metallisches Wolfram zersetzt Ammoniakgas beim Erhitzen, doch bleibt hierbei nach Henderson und Galletly[188]) Nitridbildung aus; auch Stickstoff ist bis 1500° aufwärts ohne Einwirkung (Sieverts und Bergner[227])). Demgegenüber behauptet ein Patent der B. A. S. F.[261]), daß Wolframoxyde bei Behandlung mit Wasserstoff-Stickstoffgemischen unter Druck Wolframnitride bilden. Auch entsteht nach Langmuir[251]) ein Wolframnitrid WN_2 unter Bedingungen, wie sie in einer stickstoffgefüllten Wolframglühlampe herrschen, also beim elektrischen Erhitzen eines Wolframdrahts auf etwa 2500° in einer Stickstoffatmosphäre von beliebigem Druck. Die Verbindung entsteht, wie die genauere Untersuchung der Reaktionskinetik gezeigt hat, aus (einatomigem) Wolframdampf und Stickstoff, nicht aber am festen Metall; sie setzt sich auf der umschließenden Glasglocke als klarer brauner Niederschlag ab, ist im Vakuum bei 400° stabil, wird aber bei 2200° etwas zersetzt. Mit Wasser zerfällt sie unter Bildung von Ammoniak. Ihre Entstehung ist die Ursache, daß Stickstoff von geringem Druck in einer Glühlampe „aufgezehrt" wird, d. h. als Gas verschwindet.

Die älteren Angaben der Literatur über Wolframnitride und ähnliche Stoffe sind voll von Widersprüchen und Unklarheiten, so daß sie mit großer Vorsicht aufzunehmen sind. Es werden unterschieden: Reine Wolframnitride, wasserstoffhaltige Nitride (Stickstoffwasserstoffwolfram), sauerstoffhaltige Nitride (Oxynitride) und wasserstoff- und sauerstoffhaltige Stickstoffverbindungen (Wolframnitridamidoxyde). Alle diese Verbindungen sind amorph, schwarz oder schwarzgrau, zum Teil halb metallisch glänzend. Die wasserstoffhaltigen geben beim Erhitzen Ammoniak ab; in Wasserstoff werden sie schließlich zu Metall reduziert. An der Luft geglüht liefern sie WO_3; in Wasser, Säuren und Alkalien sind sie unlöslich; Königswasser oxydiert zu WO_3; schmelzendes Alkali entwickelt Ammoniak.

Die Übersicht über diese Verbindungen ergibt sich am einfachsten, wenn man sie nach den zu ihrer Darstellung dienenden Reaktionen einteilt:

WCl_6 oder $(WOCl_4)$ wird nach Rideal[86]) von Ammoniakgas schnell angegriffen und in schwarzes W_2N_3 übergeführt*); nach Wöhler[17]) dagegen entsteht hierbei, wenn man zuerst nicht, dann bis zur Verflüchtigung von

*) NH_4Cl wird mit Wasser ausgewaschen.

NH_4Cl erhitzt, schwarzes $W_3N_6H_4$, das bei etwa 1000° reines Metall hinterläßt, bei niederer Temperatur in Wasserstoff aber $W_3N_4H_4$ liefert; nach Uhrlaub[29]) gibt das primär entstandene $W_3N_6H_4$ beim Erhitzen in Ammoniak etwas über seine Bildungstemperatur ein reines Nitrid W_3N_2.

WO_3 liefert beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid (bis zur Gewichtskonstanz) nach Rideal[86]) ein Oxynitrid $WO_3 \cdot WN_2$; auch Desi[120]) erhielt auf diesem Wege mehrere „Verbindungen", für die Formeln aufgestellt wurden; doch handelt es sich wohl nur um Gemische.

Beim Erhitzen von WO_3 in Ammoniak (nicht bis zum Glühen), solange Wasser entweicht, erhielt Wöhler[17]) $W_7N_8H_4O_4$, das die Eigenschaften der übrigen Nitride teilt; Rideal[86]) dagegen erteilt dem nach diesem Verfahren erhaltenen Stoff die Formel $W_5N_6H_3O_5$. Flüssiges Ammoniak wirkt auf wasserfreies WO_3 nach Rosenheim und Jacobsohn[175]) selbst unter Druck und oberhalb 100° nicht ein.

Aus WO_2Cl_2 und trockenem Ammoniak bei allmählich gesteigerter Temperatur erhielten Smith und Shinn[101]) schwarzes $W_4N_4H_2O_4$, das mit Silbernitrat Silber abscheidet, also wohl Metall enthält. Mit flüssigem Ammoniak gibt WO_2Cl_2 nach Rosenheim und Jacobsohn[175]) eine Verbindung $WO_3 \cdot 3NH_3$ (s. S. 814).

Wolframphosphide. Eine systematische Untersuchung dieser Stoffe liegt noch nicht vor.

WP_2 bildet sich nach Defacqz[142]) beim Erhitzen von WCl_6 in trockenem Phosphorwasserstoff (PH_3) zuerst bei 200° bis 250° und dann allmählich steigend auf 450° bis 500°; eine kleine Beimengung von freiem Phosphor kann durch CS_2 entfernt werden. WP_2 ist schwarz und kristallin, von der Dichte 5,8, an der Luft beständig, nicht unzersetzt schmelzbar, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wasserstoff beginnt es bei 525° zu reduzieren, aber auch bei 900° bleiben noch etwa 13,5 Proz. P zurück (WP enthält 14,41 Proz. P!). F, Cl, Br, O, S, N geben bei mehr oder weniger starkem Erhitzen die entsprechenden Wolfram- und Phosphorverbindungen. HF und HCl wirken nicht ein, ihre Gemische mit HNO_3 lösen vollständig; H_2SO_4 und HNO_3 werden reduziert. Cu, Fe und Zn liefern bei 1200° Wolframmetall, Al ein Doppelphosphid. Über die Einwirkung von Kupferphosphid siehe bei WP. Schmelzendes K_2CO_3 und Na_2CO_3 geben Wolframat und Phosphat.

W_3P_4 erhielten Wöhler und Wright[23]) beim Erhitzen von Wolfram in Phosphor bis zum Glühen als dunkelgraues Pulver.

WP erhielt Defacqz[142]) durch starkes Erhitzen von 1 Teil WP_2 mit 20 bis 30 Teilen Kupferphosphid unter sehr sorgfältigem Luftabschluß im Windofen und nach Behandlung der Schmelze mit Salpetersäure in grauen, metallglänzenden Prismen von der Dichte 8,5, die luftbeständig sind. Wasserstoff reduziert sie bei 900° nicht (s. bei WP_2). Sauerstoff, Chlor, sowie Säuren und Alkalien verhalten sich ebenso wie gegen WP_2. Kupfer nimmt bei 1200° einen Teil des Phosphors fort, ebenso Kupferphosphid.

W_4P_2. Bei sehr starkem Erhitzen eines Gemisches geschmolzener Phosphorsäure und Wolframsäure im Kohletiegel erhielten Wöhler und Wright[23]) stahlfarbige, metallglänzende, sechsseitige Prismen dieser Verbindung; sie hat die Dichte 5,21, leitet die Elektrizität, ist auch bei hoher Temperatur an der Luft sehr beständig, ebenso gegen alle Säuren; schmelzende Alkalicarbonate und Nitrate zersetzen sie.

Wolframarsenid WAs_2 erhielt Defacqz[136]) beim Erhitzen von WCl_6 in Arsenwasserstoff (AsH_3), wobei die Temperatur zuerst auf 150° bis 200° gehalten, dann langsam bis 350° gesteigert wird; schwarze kristallinische Masse von der Dichte $d_{18°} = 6{,}9$, unlöslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln. Wasserstoff reduziert es bei 400° bis 450° vollständig; an der Luft verbrennt es bei Rotglut, in Chlor schon vorher; Schwefel bildet bei 450° WS_2, Phosphor ein Phosphid. HF und HCl in Lösung wirken nicht ein, ihre Gemische mit HNO_3 oxydieren vollständig, desgleichen die letzte allein. Wässerige Alkalicarbonate greifen nicht an, geschmolzene bilden Arsenat und Wolframat. Beim Schmelzen mit Kupfer und Kupferarsenid bildet sich Wolfram. (Vgl. WP_2.)

Wolframarsenidchlorid W_2AsCl_9 entsteht nach Defacqz[142]) aus WCl_6 und verflüssigtem Arsenwasserstoff (AsH_3) in geschlossenem Rohr bei 60° bis 75°; es bildet blauschwarze kleine Kristalle, dem WCl_6 ähnlich; sehr hygroskopisch und durch Wasser zersetzlich, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Säuren und Alkalien zersetzen die Verbindung leicht.

Wolframcarbide. Die durch Reduktion von Wolframtrioxyd mit Kohle entstehenden Produkte, die früher als Metall bezeichnet wurden, sind durchweg stark carbidhaltig; ihre Bildung beweist eine erhebliche Affinität zwischen Wolfram und Kohlenstoff.

Die ersten Versuche zur Isolierung der reinen Carbide rühren von Moissan[115]) her, der ein Diwolframcarbid W_2C beschrieb, das er aus WO_3 und überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen erhalten hatte. Später gewann dann Williams[126]) auf demselben Wege — aber unter Zusatz von Eisen — das Wolframcarbid WC neben Eisencarbiden und Eisen-Wolframcarbid. Da die Möglichkeit der Entstehung von Carbiden sowohl bei der Herstellung von Wolframdraht wie bei der Gewinnung der Wolframstähle nicht ausgeschlossen ist, kommt den Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse und die Eigenschaften der Wolframcarbide auch einige praktische Bedeutung zu. Vgl. [336a]). Es liegen zwei neuere Arbeiten vor, die sich mit diesen Fragen, allerdings unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen, beschäftigen und die sich daher ergänzen.

Hilpert und Ornstein[254]) haben beobachtet, daß pulverförmiges Wolfram aus kohlenstoffhaltigen Gasen bereits bei etwa 800° mit merklicher Geschwindigkeit Kohlenstoff unter Bildung von Carbiden aufnimmt. Bei Anwendung von Kohlenoxyd, aus dem sich niemals freier Kohlenstoff abschied, ergaben sich die folgenden Zahlen:

Temp.:	860°	860°	1000°	1000°	1000°
Versuchsdauer:	3	4	3	6	13 Stunden
Aufgenommener Kohlenstoff	5,15	6,31	7,62	7,8	7,64 Proz.

Bei 860° bildet sich demnach das — grauschwarze — Carbid WC, das 6,12 Proz. Kohlenstoff enthält, ziemlich schnell; aber bei 1000° kann noch mehr Kohlenstoff aufgenommen werden, indem sich vielleicht ein Carbid W_3C_4 (mit 8,0 Proz. C) bildet*); ob vor dem WC auch kohlenstoffärmere Carbide entstehen, ist aus diesen Zahlen nicht zu erkennen.

*) Vgl. die Bemerkung von Ruff, S. 849.

Beim Erhitzen von Wolframpulver (1,5 g) in einem Gemisch gleicher Raumteile Methan und Wasserstoff wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Temp.:	800°	800°	800°	850°	900°	900°
Versuchsdauer:	3	7,15	7,15	5	4	4 Stunden
Aufgenommener Kohlenstoff	6,28	6,53	6,41	6,02	6,5	7,7*) Proz.

Auch hier findet bei 800° die Bildung von WC recht schnell statt, wird aber nicht überschritten; erst oberhalb 900° wird weiterer Kohlenstoff gebunden**), und bei 1000° findet, im Gegensatz zum Verhalten in Kohlenoxyd, eine dauernde Anreicherung des Wolframs an Kohlenstoff statt, so daß in einem Falle bei 43stündiger Erhitzung ein Produkt mit 47 Proz. Kohlenstoff entstand, das natürlich viel freie Kohle enthalten haben muß, die aber mechanisch nicht zu entfernen war.

Diese Versuche lassen jedenfalls erkennen, daß Wolfram bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur aus kohlenstoffhaltigen Gasen reichlich Kohlenstoff aufnimmt, und daß bei 800° bis 900° Wolframmonocarbid gebildet wird.

Wie sich die Verhältnisse im System Wolfram—Kohle bei wesentlich höheren Temperaturen gestalten, wenn eine kohlenstoffhaltige Wolframschmelze erstarrt, ist von Ruff und Wunsch[275]) untersucht worden; doch konnte eine ganz befriedigende Lösung dieser Frage nicht erreicht werden, weil die gewöhnlichen Arbeitsmethoden dort versagen.

Der Schmelzpunkt von Wolfram wird durch Zusatz von Kohlenstoff zwar erniedrigt, doch liegen immerhin die zum Schmelzen der Carbide erforderlichen Temperaturen noch zwischen etwa 2600° und 2850°. Zur Erzielung dieser Temperaturen konnten nur der elektrische Lichtbogen oder ein elektrisch geheizter Kohlenrohr-Vakuumofen benutzt werden. Beide Verfahren kamen zur Anwendung; zum Teil wurde in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas, zum Teil im Vakuum gearbeitet, das naturgemäß nicht sehr vollkommen sein konnte. Zur Messung der Temperatur diente das optische Pyrometer nach Wanner, dessen Angaben bekanntlich mit ziemlichen Fehlern behaftet sind, und das auch gerade für die hier notwendigen Beobachtungen mancherlei andere Mängel zeigt. Die größte Schwierigkeit bei diesen Versuchen lag jedoch darin, daß ein Gefäßmaterial zur Aufnahme des Schmelzgutes, das den erforderlichen Temperaturen standhält und nicht mit ihm reagiert, nicht bekannt ist. Die erste Bedingung erfüllt nur die Kohle, die aber so schnell mit Wolfram in Reaktion tritt, daß bei 2700° und darüber in kürzester Zeit Sättigung mit Kohlenstoff erreicht wird. Durch Schmelzen von Wolfram in Kohlegefäßen bei verschiedenen Temperaturen konnte daher nur die Löslichkeit von Kohlenstoff (als Graphit) in Wolfram ermittelt werden. Der Mangel an einem geeigneten Gefäßmaterial und an einem unmittelbar in die Schmelze einführbaren Temperaturmeßgerät verhinderte die Anwendung des sonst üblichen Verfahrens zur Untersuchung derartiger Systeme: die Aufnahme von Abkühlungs- oder Erhitzungslinien; und es blieb nur der Weg übrig, einerseits an geschmolzenen und wieder erstarrten Legierungen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt den Punkt sichtbaren

*) Bei diesem Versuche waren nur 0,5 g W angewandt.
**) Vgl. die Bemerkung von Ruff, S. 849.

Schmelzens zu bestimmen, und andererseits ihr Kleingefüge mikroskopisch zu untersuchen. Aber auch diese Arbeitsweise hatte mit sehr großen Schwierigkeiten zu kämpfen.

Um geschmolzene Legierungen von bekanntem Kohlenstoffgehalt herzustellen, preßten Ruff und Wunsch Wolframkohlenstoffgemische in der bei der Darstellung von ziehbarem Wolfram üblichen Weise zu Stäben (vgl. S. 725), härteten und sinterten diese und schmolzen sie dann in Wasserstoff oder Leuchtgas durch Herstellung eines Lichtbogens zwischen ihnen und einer Wolframkathode, oder auch freihängend in einem hocherhitzten Kohlenrohrvakuumofen. In beiden Fällen dienten Zirkoniumunterlagen zum Auffangen der abschmelzenden, schnell erstarrenden Massen. Aber auch bei diesen Arbeitsweisen, wo die Berührung der geschmolzenen Legierungen mit irgendwelchen festen Stoffen vermieden war, konnte eine Änderung des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffgehalts nicht unterdrückt werden. Eine solche trat vielmehr schon beim Sintern ein; fand dies in Wasserstoff statt, so nahm der Kohlengehalt ab (Entkohlung), während er in einer Leuchtgas-Atmosphäre zunahm. In erhöhtem Maße machte sich diese kohlende oder entkohlende Wirkung der Atmosphäre natürlich während des eigentlichen Schmelzens im Lichtbogen bemerklich, und auch im Vakuumofen war (bei 15 bis 30 mm Druck) noch immer so viel kohlenstoffhaltiges Gas vorhanden, daß die Legierungen während des Erhitzens ihren ursprünglichen Kohlenstoffgehalt änderten. Es bedurfte deswegen einer Reihe von Korrekturen und sehr sorgfältiger Arbeit, um Legierungen von einigermaßen bekanntem Kohlenstoffgehalt herzustellen.

Diese Kohlungserscheinungen, die durch die Versuche von Hilpert und Ornstein bestätigt werden, machten sich auch besonders unangenehm bemerkbar bei der Bestimmung der Schmelzpunkte, die an kleinen Stücken der Legierungen auf einer Kohleunterlage im Vakuumofen vorgenommen wurde, wobei man das Eintreten des Schmelzens mit dem Pyrometer feststellte. Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens nahmen dabei die Legierungen mehr oder weniger Kohlenstoff auf, und zwar naturgemäß so, daß eine äußere kohlereiche Schicht einen kohleärmeren Kern umschloß; das mußte natürlich auf die Lage der Schmelzpunkte einen wesentlichen Einfluß ausüben, und es bedurfte besonderer empirischer Korrekturen, um den im Augenblick des Schmelzens vorhandenen Kohlenstoffgehalt einigermaßen genau zu ermitteln. Es ist deswegen erklärlich, daß die Schmelzpunktsbestimmungen mit erheblichen Fehlern behaftet waren und keine glatten Schmelzpunktslinien lieferten.

Die Untersuchung des Kleingefüges bot an und für sich keine Schwierigkeiten; aber die Deutung des erhaltenen Bildes konnte aus mehreren Gründen nicht befriedigen; erstens gab die Schmelzpunktslinie keinen sicheren Aufschluß über die Natur der Gefügebestandteile, und auf chemischem Wege ließ sich nur WC infolge seiner Widerstandsfähigkeit gegen ein Flußsäure-salpetersäuregemisch isolieren, während für die übrigen Carbide eine Trennung nicht zu ermöglichen war; zweitens waren die zur Untersuchung kommenden, schnell erstarrten Schmelztropfen mindestens zum Teil nicht ins Gleichgewicht gekommen, und es zeigten sich demnach bei den kohlenstoffreicheren Legierungen mehrfach drei Gefügebestandteile, während nach Erreichung des Gleichgewichts in einem System aus zwei Komponenten nur zwei Stoffe nebeneinander bestehen können.

Ruff und Wunsch haben unter diesen Umständen darauf verzichtet,

ein Zustandsdiagramm des Systems Wolfram-Kohlenstoff zu entwerfen. Da sich an Hand einer solchen Zeichnung die tatsächlichen Verhältnisse aber wesentlich leichter übersehen lassen, so ist in der nebenstehenden Zeichnung ein solches Diagramm auf Grund der von Ruff und Wunsch ermittelten Werte dargestellt worden; es darf jedoch nur als ein Versuch betrachtet werden, in diese verwickelten und experimentell so ungewöhnlich schwierigen Verhältnisse Einblick zu gewinnen; insbesondere ist die Temperatur der Maxima ganz unsicher. Voraussetzung für diese Zeichnung ist die weiter unten näher begründete Annahme von drei Verbindungen zwischen Wolfram und Kohlenstoff, nämlich W_3C, W_2C (oder vielleicht W_3C_2) und WC. Die Erstarrungsvorgänge kohlenhaltiger Wolframschmelzen lassen sich dann folgen-

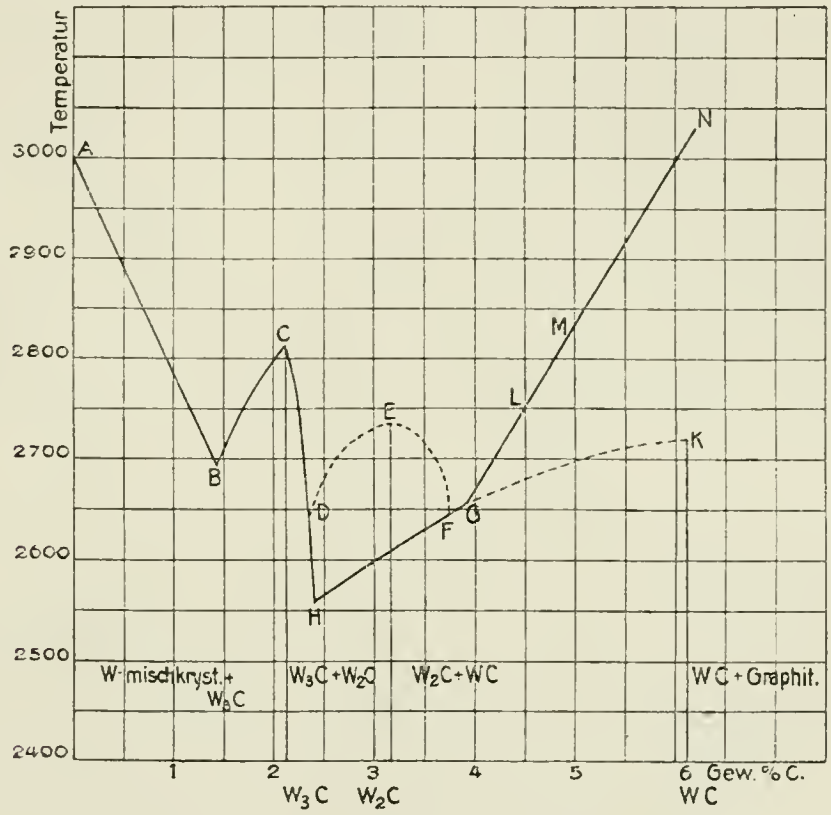


Fig. 35. System Wolfram — Kohlenstoff.

dermaßen beschreiben. Durch Zusatz von Kohlenstoff wird der Schmelzpunkt von Wolfram (A, rund 3000°) erniedrigt. Wolfram zeigt aber in festem Zustand nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für sein Carbid, denn schon bei etwas mehr als 0,12 Proz. Kohlenstoff tritt ein Eutektikum neben den schwach kohlenstoffhaltigen Wolframkristallen auf. Dessen Menge nimmt zu, bis bei etwa 1,43 Proz. Kohlenstoff (B) fast die ganze Masse eutektisches Gefüge besitzt. Eine Legierung mit diesem Kohlegehalt hat den Schmelzpunkt 2690° (B). Von B an steigt der Erstarrungspunkt, und bei 2,12 Proz. Kohlenstoff — entsprechend einer Verbindung W_3C — tritt ein Maximum auf. Von B bis C nimmt die Menge des Eutektikums ab, so daß in der Nachbarschaft von C fast ausschließlich einheitliche Kristallpolyeder von W_3C mit sehr geringem eutektischen Rande vorhanden sind. Von C an sinkt der Schmelzpunkt wieder bis zu einem eutektischen Punkt D bei 2,4 Proz. C und 2660°; eine in der Nähe von D liegende Legierung mit 2,46 Proz. zeigte jedoch drei Gefügebestandteile, was so zu deuten wäre, daß infolge schneller Erstarrung teilweise

Übersättigung eingetreten und so neben W_3C und W_2C (oder W_3C_2) auch WC in Punkt H zur Abscheidung gekommen ist. Von D an steigt wieder der Erstarrungspunkt bis zu einem Maximum (E) bei 3,12 Proz. C, was der Verbindung W_2C (oder vielleicht W_3C_2) entspricht, um dann bei höherem Kohlenstoffgehalt stark abzufallen, bis zu dem eutektischen Punkt F bei etwa 3,5 Proz. C und 2580°. Das Gefüge von Legierungen mit 3,34 und 3,46 Proz. C — also links von F — zeigt neben Eutektikum zwei Kristallarten, wahrscheinlich W_2C (oder W_3C_2) und WC; von diesen muß WC infolge Überschreitung von EF auf HF als instabiler Bestandteil gebildet sein, und in der Tat verschwindet auch der eine Gefügebestandteil bei längerem Erhitzen dieser Legierungen auf 2600°.

Die Erstarrungspunkte der Legierungen mit mehr als 3,5 Proz. C sind in den gezeichneten Kurven nicht unterzubringen. Die hier gewählte Lage wird begründet durch die Existenz des eutektischen Punktes F zwischen W_2C (oder W_3C_2) und WC, durch die Tatsache, daß keine Legierungen mit mehr als etwa 3,8 Proz. Carbidkohlenstoff vorhanden sind, so daß also G ein Punkt der Löslichkeitslinien von Graphit und WC sein muß (dessen Temperatur nicht feststeht), sowie durch die weitere Beobachtung, daß WC in dem untersuchten Temperaturgebiet durchweg instabil ist und sich unter Abscheidung von Graphit zersetzt. In der Tat wäre WC nach der gezeichneten Kurvenlage nur von 3,5 bis 3,8 Proz. C (F bis G) stabil und unter F gegen W_2C (oder W_3C_2) instabil, während Legierungen mit mehr als 3,8 Proz. C, falls Gleichgewicht erreicht würde, Graphit abscheiden müßten, bis bei G die Reaktion:

$$\text{Schmelze} + \text{Graphit} \rightarrow \text{WC}$$

einträte, und eine Erniedrigung der Temperatur unter G erst erfolgen könnte, wenn aller Graphit zugunsten von WC aufgezehrt ist.

Die Kurve GLMN — die Löslichkeitslinie des Graphits — ist durch mehrere Punkte bis aufwärts zur Temperatur des elektrischen Lichtbogens festgelegt. Es werden aufgenommen bei 2750° 4,45 Proz., bei 2850° 4,89 Proz., bei Lichtbogentemperatur höchstens 6,17 Proz. C; diese Zahl vermindert sich aber mit der Dauer des Schmelzens. Die oberhalb G an C gesättigten Schmelzen mit weniger als 6,15 Proz. C sollten — wenn Gleichgewicht erreicht wird — nach der angegebenen Kurvenlage neben WC nur W_2C (oder W_3C_2) enthalten. WC hat sich aus ihnen direkt isolieren lassen; der durch HF und HNO_3 gelöste Rest schien jedoch nach seinem Kohlenstoffgehalt aus einem Gemisch von viel W_3C und wenig W_2C (oder W_3C_2) zu bestehen; dies wäre so zu deuten, daß bei der Abkühlung entlang MLGF der Punkt F überschritten und H erreicht wird. Es scheint nach allen Beobachtungen, daß W_3C und W_2C (oder W_3C_2) gegenüber dem WC eine größere Kristallisationsgeschwindigkeit besitzen, so daß dies nur untergeordnet auftritt.

Faßt man die über die Wolframcarbide bekannt gewordenen Tatsachen zusammen, so kommt man zu dem Schluß, daß im ganzen vielleicht vier Verbindungen bestehen: W_3C—W_2C (oder W_3C_2)—WC und vielleicht W_3C_4.

W_3C ist durch das Schmelzpunktsmaximum, das Kleingefüge der Legierungen mit 1,5 bis 2,3 Proz. C und die Zusammensetzung des aus kohlenstoffreicheren Schmelzen auflösbaren Teiles als Verbindung erkannt; in Substanz ist es noch nicht isoliert worden.

W_2C glaubte Moissan[115]) nach dem — nicht einwandfrei bestimmten —

Kohlenstoffgehalt erhalten zu haben, als er WO_3 mit überschüssiger Kohle im elektrischen Lichtbogenofen (900 Amp., 50 Volt) reduzierte; er beschrieb es als eisengraue Masse von der Dichte 16,06 bei 18°. Nach Ruff und Wunsch ist dies Produkt sicher ein Gemisch, und ihre oben beschriebenen Versuche lassen nur den Schluß zu, daß zwischen W_3C und WC ein drittes Carbid auftritt, dessen Formel (W_2C oder W_3C_2?) noch nicht zu ermitteln war.

WC bildet sich nach den Versuchen von Hilpert und Ornstein bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (etwa 800°), wenn Wolfram in kohlenstoffhaltigen Gasen erhitzt wird. Williams[126]) erhielt es bei längerem Erhitzen von WO_3 (120 g) mit Koks (20 g) und Eisen (150 g) im Schmiedefeuer oder im elektrischen Ofen nach Ausziehen des Schmelzproduktes mit Chlorwasserstoffsäure und Entfernung der nebenbei entstandenen Doppelcarbide von Eisen und Wolfram (siehe unten) mit dem Magneten; der Zusatz von Eisen bei diesem Verfahren bezweckt die Herabsetzung der Schmelztemperatur. Ruff und Wunsch konnten diese Verbindung aus Legierungen mit 3 bis 4 Proz. Kohlenstoff durch Behandlung mit einem Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure, in dem es unlöslich ist, erhalten. Nach Williams bildet WC ein eisengraues Kristallpulver aus sehr harten, metallglänzenden Würfeln; es ist nicht magnetisch und hat bei 18° die Dichte 15,7; Ruff und Wunsch fanden bei 18,5° $d = 15{,}5$. Nach Hilpert und Ornstein ist WC grauschwarz und hat die Reaktionen des Metalls. Es ist bei hoher Temperatur (2600° bis 2700°) unbeständig und zerfällt unter Bildung kohlenstoffärmerer Carbide und Graphit, so daß das verbleibende Carbidgemisch noch etwa 3,9 Proz. C enthält (Punkt G der Zeichnung).

W_3C_4(?) soll sich nach Hilpert und Ornstein bilden, wenn Wolfram bei 1000° in CO erhitzt wird; nähere Angaben fehlen. Nach Ruff (Privatmitteilung) existiert diese Verbindung nicht, sondern wird durch Abscheidung von freiem Kohlenstoff vorgetäuscht.

Über die Herstellung von Formstücken aus Wolframcarbiden sind in den Patenten von Voigtländer und Lohmann[299]) Mitteilungen gemacht.

Wolfram-Eisencarbid $3W_2C \cdot 2Fe_3C$ entsteht neben WC, von dem es durch den Magneten getrennt wird, als magnetisches Kristallpulver aus kleinen glänzenden Prismen von der Dichte $d_{18°} = 13{,}4$. Chemisch verhält es sich wie W_2C (Williams[126])).

$WC \cdot Fe_2C$ erhielten Carnot und Goutal[133]) durch Säuren aus Wolframstahl; es ist magnetisch.

Wolfram-Chromcarbid $W_2C \cdot 3Cr_3C_2$ stellten Moissan und Kouznetzow[159]) aus W, Cr und C oder aus WO_3, Cr_2O_3 und C im elektrischen Ofen dar; es ist grau, metallisch, sehr hart, von der Dichte $d_{22°} = 8{,}41$, nicht magnetisch. Von Säuren wird es nicht angegriffen.

Wolframsilicide. W_2Si_3 wurde zuerst von Moissan[115]) erhalten, dann näher von Vigouroux[127]) untersucht. Zur Darstellung schmilzt man 10 g Si und 230 g WO_3 im elektrischen Ofen, entfernt aus der Schmelze freies Wolfram durch Elektrolyse in Salzsäure, behandelt dann mit Königswasser, Ammoniak und Flußsäure und schlämmt mit Methylenjodid. Es bildet metallisch stahlgraue Kristallplatten von der Dichte 10,9; es schmilzt bei Rotglut. Die Halogene und Sauerstoff greifen es leicht an, schon bei relativ niedrigen Temperaturen, nicht dagegen HCl-Gas. Fluß-, Salz-, Salpetersäure und Königswasser wirken nicht ein, dagegen ein HF-HNO_3-Gemisch schon in der Kälte.

Gelöste Alkalien greifen wenig an, geschmolzene sowie geschmolzene Alkalicarbonate wirken lebhaft zersetzend.

WSi_2 wurde zuerst von Defacqz[183]), bald darauf von Hönigschmid[184]) erhalten. Man schmilzt ein Gemisch von 90 Teilen 50prozentigem Kupfersilicid und 10 Teilen amorphem Wolfram im elektrischen Ofen mit 800 bis 900 Amp. und 50 Volt und behandelt die Schmelze mit HNO_3, NaOH und Flußsäure. Auch aluminothermisch erhält man die Verbindung durch Entzündung von 180 g SiO_2, 45 g WO_3, 250 g S und 200 g Al und Reinigung des Produktes mit HCl, NaOH und HF. WSi_2 bildet glänzend hellgraue (sechsseitige) Prismen, anscheinend dimorph von der Dichte $d_{0^\circ} = 9{,}4$ (Defacqz), $d = 9{,}3$ (Hönigschmid). Gegen Sauerstoff und Luft ist es beständiger als W_2Si_3, dem es in bezug auf alle übrigen Reaktionen sehr ähnlich ist.

WSi_3 erhielt Frilley[226]) aus einem technischen Wolfram-Eisensilicid mit 51,6 Proz. W, 38,4 Proz. Si und 9 Proz. Fe durch Behandeln mit konzentrierter Flußsäure, heißer konzentrierter Natriumhydroxydlösung und verdünnter Flußsäure in weißen glänzenden Kristallen, die von Chlor bei Rotglut sowie von schmelzenden Alkalien und einem Gemisch von Fluß- und Salpetersäure, nicht aber von den gewöhnlichen Säuren angegriffen werden.

Technische Wolframsilicide, die aus Gemischen der drei genannten Verbindungen bestehen, daneben aber auch erhebliche Mengen von Eisensiliciden enthalten, sind von Frilley[226]) durch Erhitzen von Wolfram(WO_3)-Quarz-Kohlegemischen, durch Verschmelzen von Wolfram mit 92prozentigem Siliciumeisen oder durch Reduktion von WO_3 mit Aluminiumsilicid (94 Proz. Si) im elektrischen Ofen erhalten worden. Farbe, Kristallstruktur, Härte und Schmelzbarkeit sowie die Angreifbarkeit durch chemische Mittel sind nach dem Siliciumgehalt recht verschieden. Nach einem Patent von Wedekind und Julius Pintsch A.-G.[322]) erhält man Silicide des Wolframs, wenn man die Bestandteile in Pulverform zu Stäben preßt und diese der Widerstandserhitzung unterwirft.

Wolframborid WB_2. Moissan[115]) fand, daß Wolfram und Bor beim Erhitzen im elektrischen Ofen sich vereinigen; Tucker und Moody[153]) stellten die Verbindung aus 4 g W und 0,2 g B mit 175 Amp. und 65 Volt her. Das silberfarbene Produkt ist sehr brüchig; es bildet mikroskopische Oktaeder von der Dichte 9,6 und der Härte 8. Wedekind[260]) erhielt dieselbe Verbindung, als er Wolfram- und Borpulver zu Stäben preßte und diese als Elektroden im luftleeren Raum durch den elektrischen Lichtbogen erhitzte; er fand die Dichte bei 20° zu 10,77, also wesentlich höher als Tucker und Moody. Das Borid wird von einfachen Säuren langsam, von Königswasser stark angegriffen, von Na_2O_2 oder KHF_2 nicht aufgeschlossen, dagegen von einem schmelzenden Na_2CO_3-KNO_3-Gemisch leicht gelöst. Von Chlor wird es bereits bei 100° angegriffen.

Legierungen des Wolframs. Die Entdecker des Wolframmetalls, die Brüder d'Elhuyar, haben auch eine Anzahl seiner Legierungen hergestellt. Später hat man dann vielfach versucht, wolframhaltige Legierungen mit technisch wertvollen Eigenschaften zu gewinnen, und es sind tatsächlich zur technischen Verwendung eine ganze Anzahl, zum Teil recht verwickelter Wolframlegierungen vorgeschlagen worden, von denen aber, soweit bekannt geworden, nur Wolframeisen und Wolframstahl große dauernde Erfolge erzielt haben.

Für die Gewinnung der Wolframlegierungen kommt das Zusammenschmelzen der Metalle nur bei den hochschmelzenden Metallen, die Wolfram gut auflösen, in Betracht; vielfach ist es zweckmäßig, ein Gemisch der betreffenden Oxyde im passenden Mengenverhältnis entweder aluminothermisch oder mit Kohle im elektrischen Ofen zu reduzieren*).

Ein besonderes Verfahren zur Herstellung von Gold- und Silberlegierungen des Wolframs hat Fuchs[336]) beschrieben.

Erwähnenswert sind einige Versuche, unmittelbar aus den Wolframmineralien Wolframit (und Hübnerit) wolframreiches Ferrowolfram darzustellen. Dies gelingt sowohl aluminothermisch (Weiß[203])) wie auch mit Kohle im elektrischen Ofen (Defacqz[142]), Neumann[187]), Weiß[203])). Die Produkte enthalten bis etwa 90 Proz. W; der Rest ist Eisen, wenig Mangan und Aluminium und — bei Benutzung des elektrischen Flammenbogenofens — auch Kohle, die man aber durch Raffination mit WO_3 fast entfernen kann; es scheint, als ob die direkte Verarbeitung von Wolframit aussichtsreich wäre.

Systematische Untersuchungen über Wolframlegierungen nach den jetzt üblichen metallographischen Verfahren liegen noch nicht vor, hauptsächlich wohl wegen des hohen Schmelzpunktes von Wolfram.

Näher untersucht sind die Legierungen von Wolfram mit

Aluminium (AlW_2, Al_3W, Al_4W) (Wöhler und Michel[32]), Guillett[144])),
Chrom (Sargent[145])),
Mangan (Arrivan[173])),
Blei und besonders
Eisen (Fe_3W, FeW_2); über diese liegt eine wichtige, umfangreiche Literatur vor.

Stavenhagen und Schuchard[146]) haben aluminothermisch WCo, WMo, WPb, CrCoMoW, TiWMo dargestellt, aber nicht näher beschrieben.

Die Löslichkeit von Wolfram in Kupfer und kupferhaltigen Legierungen hat Rumschöttel[301]) untersucht. Schirmeister[300]) und v. Zeerleder[323]) stellten den Einfluß von Wolframzusätzen auf die chemischen und mechanischen Eigenschaften des Aluminiums fest, und Irmann[302, 324]) hat vielseitige Versuche über Wolfram-Nickel- und Wolfram-Nickel-Kupferlegierungen bekannt gegeben.

Literatur.

1779.

1) Woulfe, Phil. Trans. **69**, 26.

1783.

2) Scheele, Journ. de Phys. **22**, 724; Opusc. **2**, 119.

1786.

3) Bergmann, Encyclop. méthodique S. 330; Mém. Acad. de Toulouse **2**, 152.

4) J. u. F. d'Elhuyar, Chemische Zergliederung des Wolframs usw., übersetzt von Gren, Halle 1786; Mém. Acad. de Toulouse **2**, 152; Journ. des Mines **1**, Nr. 4, 26 (1794).

1811.

5) Bucholz, Schweiggers Journ. **3**, 1.

*) Näheres über die Arbeitsweise findet man bei Nicolardot, Industrie des métaux secondaires, Paris, Octave Doin, 1908, S. 2.

1816.

6a) Berzelius, Schweiggers Journ. **16**, 476.
6b) Berzelius, Ann. chim. phys. [2] **17** (1821).
6c) Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 147 (1825); **8**, 267 (1826).

1824.

7) Wöhler, Pogg. Ann. **2**, 345.

1835.

8) Malaguti, Ann. chim. phys. [2] **60**, 271.

1836.

9) Anthon, J. prakt. Chem. **9**, 341; Repert. Pharm. **76**, 349.

1837.

10) Bonnet, L'Institut Nr. 196, S. 46.
11) Rose, Pogg. Ann. **40**, 395.

1838.

12) Laurent, Ann. chim. phys. [2] **67**, 219.

1841.

13) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **1**, 129.

1845.

14) Margueritte, J. Pharm. [3] **7**, 222; Ann. chim. phys. [3] **17**, 475 (1846).

1847.

15) Laurent, Compt. rend. **25**, 538; Ann. chim. phys. [3] **21**, 54.
16) Kerndt, J. prakt. Chem. **41**, 190.

1850.

17) Wöhler, Ann. Chem. **73**, 190.
18) Schneider, J. prakt. Chem. **50**, 152.
19) Wöhler, Nachr. Ges. Wiss. Gött. Nr. 3, S. 35; Jahresber. 1850, S. 305.
19a) Laurent, Compt. rend. **31**, 392.

1851.

20) Marchand, Ann. Chem. **77**, 263.
21) v. Borck, Oefvers. K. Vetensk. Akad. Förhandl. 1851, S. 149; Jahresber. 1851, S. 344; J. prakt. Chem. **54**, 254.
22) Wright, Ann. Chem. **79**, 221.
23) Wöhler u. Wright, Ann. Chem. **79**, 244.

1852.

24) Manross, Ann. Chem. **81**, 243; **82**, 348.

1854.

25) Lotz, Ann. Chem. **91**, 49.

1855.

26) v. Uslar, Beitr. z. Kenntnis des Wolframs und Molybdäns, Göttingen 1855; Wöhler u. v. Uslar, Ann. Chem. **94**, 255.
27) Schabus, Best. d. Kristallgestalten, Wien 1855.

1857.

28) Riche, Ann. chim. phys. [3] **50**, 5.

1859.

29) Uhrlaub, Verb. einiger Metalle m. Stickstoff, Göttingen 1859.
29a) Versmann u. Oppenheim, On rendering fabrics noninflammable, London 1859.

1860.

30) Zettnow, Pogg. Ann. **111**, 16.
31) Bernoulli, Pogg. Ann. **111**, 576; De wolframo nonullisque ejus conjunctionibus, Berlin 1860.
32) Wöhler u. Michel, Ann. Chem. **115**, 102.
33) Uelsmann, Über Selenverbindungen, Göttingen 1860; Jahresber. 1860, S. 92.
34) Scheibler, J. prakt. Chem. **80**, 204; **83**, 273 (1861).
34a) Wöhler u. Rautenberg, Ann. Chem. **114**, 120.

1861.

35a) Blomstrand, J. prakt. Chem. **82**, 408.
35b) Blomstrand, J. prakt. Chem. **89**, 230 (1863).
36) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**, 612.
37) Geuther u. Forsberg, Ann. Chem. **120**, 270.
37a) Graham, Phil. Trans. **151**, 183.

1862.

38) Marignac, Compt. rend. **55**, 888; Ann. chim. phys. [3] **69**, 5 (1863); Oeuv. compl. II, S. 67 u. 73.
39) Forcher, Sitzungsber. Wien. Akad. **44**, 164.
40) Debray, Compt. rend. **55**, 287.
40a) Schiff, Ann. Chem. **123**, 39.

1863.

41) Schafarik, Sitzungsber. Wien. Akad. **47**, 246.
42) Schultze, Ann. Chem. **126**, 56.

1864.

43) Persoz, Ann. chim. phys. [4] **1**, 93.
44) Kopp, Ann. Chem. Suppl. **3**, 1.
45) Braun, J. prakt. Chem. **91**, 396.
46) Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 71.
46a) Classen, J. prakt. Chem. **93**, 446.

1865.

47) Debray, Compt. rend. **60**, 820.
48) Liesegang, Photogr. Arch. 1865, S. 152.

1866.

48a) Bunsen, Ann. Chem. **138**, 257.

1867.

49) Zettnow, Pogg. Ann. **130**, 16 u. 241.
50) Ullik, Sitzungsber. Wien. Akad. **56**, 148.

1868.

51) Flemming, Jenaische Z. **4**, 34; Jahresber. 1868, S. 250.

1871.

51a) Franz, J. prakt. Chem. [2] **4**, 238; **5**, 282.

1872.

52) Roscoe, Ann. Chem. **162**, 349.

1873.

53) Widmann, Bull. soc. chim. [2] **20**, 64.
53a) Groth u. Arzruni, Pogg. Ann. **149**, 236.

1875.

54) Jean, Compt. rend. **81**, 95.

1876.

55) Lefort, Compt rend. **82**, 1182; Ann. chim. phys. [5] **9**, 93.

1877.

56) Teclu, Ann. Chem. **187**, 255.
57) Clarke u. Davis, Amer. Journ. sci. (Sill.) [3] **14**, 281.
57a) Gibbs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1384; Amer. J. Sci. (Sill.) [3] **14**, 62.

1878.

58) Filsinger, Chem. Ind. 1878, S. 229.
59) Watts u. Bell, J. Chem. Soc. **33**, 442.
60) Lefort, Ann. chim. phys. [5] **15**, 321.

1879.

61) H. Schiff, Ann. Chem. **197**, 185.
62) Lefort, Ann. chim. phys. [5] **17**, 470.
63) Cossa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 683.
64) Michel, Bull. soc. minéral. **2**, 142.
65) Philipp u. Schwebel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 2234.

1880.

66) Schulze, J. prakt. Chem. [2] **21**, 441.
67) Gibbs, Proc. Amer. Acad. **15**, 1; Amer. Chem. J. **1**, 1 u. 217.

1881.

68) Rammelsberg, Handb. d. krist.-physik. Chem. I, S. 579.

1882.

69) Philipp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 499.
70) Mauro u. Panebianco, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 2511.
71) Friedheim, Diss. Freiburg i. B.
71a) Michel bei Fouqué u. Lévy, Synth. d. minér. et des roches, Paris 1882, S. 191.

1883.

72) v. Knorre, J. prakt. Chem. [2] **27**, 49.

1884.

73) v. d. Pfordten, Ann. Chem. **222**, 158.

1885.

74) v. Knorre, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 326 u. 2362.
75) Gibbs, Proc. Amer. Acad. **21**, 77.
76) Vater, Z. Kryst. **10**, 392.

1886.

77) Corleis, Ann. Chem. **232**, 261.
78) Waddell, Amer. Chem. Journ. **8**, 280.
79) v. Knorre, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 821.

1887.

80) Gonzalez, Journ. prakt. Chem. (2) **36**, 44.
81) Walden, Z. phys. Chem. **1**, 529.
81a) Tammann, Mém. de l'Acad. Pétersbourg [7] **35**.
81b) Muthmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 983.

1888.

82) Mauro, Gazz. chim. ital. **18**, 120.
83) Quantin, Compt. rend. **106**, 1075.
84) Feit, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 133.
85) Kalkowsky, Z. Kryst. **13**, 32.

1889.

86) Rideal, J. Chem. Soc. **55**, 41.
87) Vosmaer, Z. analyt. Chem. **28**, 324.

1890.

88) Sternberg u. Deutsch, D. R. P. 69704; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 902.
89) Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1509.

1891.

90) Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 3074.
91) Péchard, Ann. chim. phys. [6] **22**, 202.
92) Cammerer, Chem. Ztg. **15**, 957.
93) Péchard, Compt. rend. **112**, 1060.
93a) Retgers, Z. phys. Chem. **8**, 6.
93b) Rosenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2400.

1892.

94) Smith, Z. anorg. Chem. **1**, 360.
95) Rauter, Ann. Chem. **270**, 236.
96) Friedheim u. Meyer, Z. anorg. Chem. **1**, 76.
97) Wyrouboff, Bull. soc. franç. minéral. **15**, 63.
98) Piccini, Z. anorg. Chem. **2**, 21.
99) Smith u. Bradbury, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2930.

1893.

100) Moissan, Compt. rend. **116**, 1225.
101) Smith u. Shinn, Z. anorg. Chem. **4**, 381.
102) Schön, Jahresber. 1893, S. 136.

1894.

103) Warren, Chem. News **70**, 102.
104) Smith u. Shinn, Z. anorg. Chem. **7**, 47.
105) de Benneville, J. Amer. Chem. Soc. **16**, 735.
106) Smith u. Oberholtzer, Z. anorg. Chem. **5**, 63.
107) Read, J. Chem. Soc. **65**, 313.
108) Smith u. Dieck, Z. anorg. Chem. **5**, 13.

1895.

109) Pennington u. Smith, Z. anorg. Chem. **8**, 198.
110) Smith u. Desi, Z. anorg. Chem. **8**, 205.
111) Grodspeed u. Smith, Z. anorg. Chem. **8**, 207.
112) Marchetti, Z. anorg. Chem. **10**, 66.
113) Ehrenfeld, J. Amer. Chem. Soc. **17**, 381.
114) Gibbs, Amer. Chem. J. **17**, 181.
114a) Traube, Z. anorg. Chem. **8**, 12.
114b) Gibbs, Amer. Chem. J. **17**, 73.

1896.

115) Moissan, Compt. rend. **123**, 13; Ann. chim. phys. [7] **8**, 570.
116) Sabatier u. Senderens, Ann. chim. phys. [7] **7**, 348.
117) Schaffer u. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **18**, 1098.
118) Soboleff, Z. anorg. Chem. **12**, 16.
118a) H. Traube, N. Jahrb. f. Mineral., Beilagebd. **7**, 232.

1897.

119) Mache, Sitzungsber. Wien. Akad. **106**, 590.
120) Desi, J. Amer. Chem. Soc. **19**, 213.
121) Sabanejeff, Z. anorg. Chem. **14**, 354.
121a) Pincussohn, Diss. Berlin.

1898.

122a) Hallopeau, Compt. rend. **127**, 621 u. 755; Bull. soc. chim. [3] **19**, 955 u. 997.
122b) Hallopeau, Bull. soc. chim. [3] **21**, 266; Ann. chim. phys. [7] **19**, 112 (1900).
123) Férée, Bull. soc. chim. [3] **19**, 123.

124) Hallopeau, Compt. rend. **127**, 512; Bull. soc. chim. [3] **19**, 748.
125) Hofmann u. Kohlschütter, Z. anorg. Chem. **16**, 463.
126) Williams, Compt. rend. **126**, 1722.
127) Vigouroux, Compt. rend. **127**, 393.
128) Meiikoff u. Pissarjewsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 632.

1899.

129) Stavenhagen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 3064.
130) Stavenhagen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1513.
131) Delépine u. Hallopeau, Compt. rend. **129**, 600.
132) Smith u. Fleck, J. Amer. Chem. Soc. **21**, 1007.
133) Carnot u. Gontal, Compt. rend. **128**, 207.
134) Melikoff u. Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. **19**, 405.
135) Eltzbacher, Diss. Berlin.

1900.

136) Delépine, Compt. rend. **131**, 184; Bull. soc. chim. [3] **23**, 675.
137) Pawlewski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1223.
138) Funk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3700.
139) Hallopeau, Ann. chim. phys. [7] **19**, 96.
140) Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. **24**, 108.
141) Rosenheim u. Itzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 707.

1901.

142) Defacqz, Thèses, Paris; Ann. chim. phys. [7] **22**, 239.
143) Defacqz u. Guichard, Ann. chim. phys. [7] **24**, 139.
144) Guillet, Compt. rend. **132**, 1112.
145) Sargent, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 783.

1902.

146) Stavenhagen u. Schuchard, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 909.
147) Kalischer, Diss. Berlin.
148) Clotten, D.R.P. 141811.
149) Brandenburg u. Weyland, D.R.P. 149556.
150) Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 629.
151) Allen u. Gottschalk, Amer. Chem. J. **27**, 328.
152) v. Knorre u. Schaefer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3407.
153) Tucker u. Moody, J. Chem. Soc. **81**, 14.
154) Pissarjewsky, Z. phys. Chem. **40**, 369.
155) Renz, Diss. Breslau.
155a) Baragiola, Diss. Bern.

1903.

156) Balke u. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 1229.
157) Brunner, Diss. Zürich.
158) Engels, Z. anorg. Chem. **37**, 125.
159) Moissan u. Kouznetzow, Compt. rend. **137**, 292.
160) Pissarjewsky, Z. phys. Chem. **43**, 166.
160a) de Schulten, Bull. soc. minéral. **26**, 112.
160b) Just, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3619.

1904.

161) Smith u. Exner, Chem. News **90**, 66.
162) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. Bayr. Akad. 1904, S. 201.
163) Schaefer, Diss. Berlin 1903; Z. anorg. Chem. **38**, 174.
164) Briggs, J. Chem. Soc. **85**, 672.
165) Pinagel, Diss. Bern.
166) Großmann u. Krämer, Z. anorg. Chem. **41**, 43.
166a) Matignon u. Bourion, Compt. rend. **138**, 760.
166b) Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1904, S. 1; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1095.
166c) Rogers u. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1474.

1905.

167) Faktor, Pharm. Post **38**, 527.
168) Ruff u. Eisner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 742; Ruff, Eisner u. Heller, Z. anorg. Chem. **52**, 256.
169) Zambonini, Z. Kryst. **41**, 53.
170) Leontowitsch, J. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 130.
170a) Hüttner u. Tammann, Z. anorg. Chem. **43**, 215.
170b) v. Knorre, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 783.
170c) Junius, Diss. Berlin.

1906.

171) Siemens u. Halske A.-G., D.R.P. 190233.
172) Moissan, Ann. chim. phys. [8] **8**, 171.
173) Arrivan, Compt. rend. **143**, 96 u. 594.
174) Davis, J. Chem. Soc. **89**, 1575.
175) Rosenheim u. Jacobsohn, Z. anorg. Chem. **50**, 306.
176) Boeke, Z. anorg. Chem. **50**, 355.
177) Mazzucchelli u. Barbero, Atti Accad. dei Lincei Roma [5] **15**, II, 35 u. 109.
178) Westinghouse Metal Filament Lamp Co., D.R.P. 199107.
178a) Biltz u. Geibel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1906, S. 141.

1907.

179) v. Wartenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3287.
180) Nordmeyer u. Bernoulli, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **5**, 175.
181) Wells, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 112.
182) Leiser, Z. Elektrochem. **13**, 690.
183) Defacqz, Compt. rend. **144**, 848.
184) Hönigschmid, Wien. Monatsh. **28**, 1017.
185) Hempel, D.R.P. 221062.
186) Waidner u. Burgess, Bull. Bureau of Standards **2**, 319 (1906); J. physique **6**, 380 (1908); Measurement of high temperatures (1912).
186a) Burger, Diss. Basel.
186b) Becket, Ver. St. Amer. Pat. 854018.

1908.

187) Neumann, Z. Elektrochem. **14**, 169.
188) Henderson u. Galletly, J. soc. chem. ind. **27**, 387.
189) Daniels, J. Amer. Chem. Soc. **30**, 1846.
190) Bourion, Compt. rend. **146**, 1102.
191) Karl, Compt. rend. **146**, 1104.
192) Mazzucchelli u. Inghilleri, Atti Accad. dei Lincei Roma [5] **17**, II, 30.
193) Mixter, Amer. J. Sci. (Sill.) [4] **26**, 125.
193a) v. Knorre, Z. analyt. Chem. **47**, 37.

1909.

194) Le Blanc u. Byers, Z. phys. Chem. **69**, 19.
195) W. Biltz, Z. phys. Chem. **67**, 576.
196) Ephraim u. Heymann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4456.
197) Ekeley, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 664.
198) Pring u. Fielding, J. Chem. Soc. **95**, 1497.
199) Tanatar u. Kurowski, J. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 813.
200) Jack, Ann. Phys. [4] **28**, 1032.
201) Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 207.
202) Parravano, Gazz. chim. ital. **39**, II, 55.
202a) Tschilikin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 1302.
202b) Walter, J. Inst. Electr. Eng. [2] **44**, 373.
202c) Blackman, J. of Phys. Chem. **13**, 144.
202d) Coblentz, Bull. Bur. Standards **6**, 109.

1910.

203) Weiß, Martin u. Stimmelmayr, Z. anorg. Chem. **65**, 279.
204) v. Wartenberg, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 105.
205) v. Wartenberg, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 121.
206) Bernhardi-Grisson, Diss. Berlin.
207) L. Wöhler, Z. Elektrochem. **16**, 693.
208) W. Biltz u. Vegesack, Z. phys. Chem. **68**, 376.
209) v. Pirani, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 301.
210) Michael u. Murphy, Amer. Chem. Journ. **44**, 365.
210a) Fink, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **17**, 229.
210b) Wolframlampen-A.-G., D.R.P. 237014 u. 231657.
211) Honda, Ann. Phys. [4] **32**, 1027.
212) Coolidge, Trans. Amer. Inst. Elect. Eng. **29**, 961.
213) Somerville, Phys. Rev. **30**, 368 u. 532; **31**, 261 (1911).
213a) Metzger, Diss. München (Techn. Hochsch.).
214) Bourion, Ann. chim. phys. [8] **20**, 547; **21**, 49.
215) Camboulives, Compt. rend. **150**, 175.
216) Doelter, Z. anorg. Chem. **67**, 394.
217) Coblentz, J. Frankl. Inst. **170**, 169.

1911.

218) Rosenheim u. Kohn, Z. anorg. Chem. **69**, 247.
219) Faust u. Tammann, Z. phys. Chem. **75**, 108.
220) Tammann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1911 (11. März).
221) Winne u. Dantsizen, Trans. Amer. Electroch. Soc. **20**, 287.
222) van Klooster, Z. anorg. Chem. **69**, 135.
223) Copaux, Z. anorg. Chem. **70**, 297.
224) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **70**, 418.
225) Darzens u. Bourion, Compt. rend. **153**, 271.
226) Frilley, Rev. Métall. **8**, 502.
227) Sieverts u. Bergner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2394.
228) Forsyth, Thesis, Univ. Wisconsin.
229) Ruff u. Goecke, Z. angew. Chem. **24**, 1459.
230) v. Wartenberg, Z. angew. Chem, **24**, 2243.
231) Ruff, Z. angew. Chem. **24**, 2244.

1912.

232) Le Blanc u. Weyl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2300.
233) Owen, Ann. Phys. [4] **37**, 657.
234) Ruff, Z. angew. Chem. **25**, 1889.
235) Tammann, Z. Elektrochem. **18**, 584.
236) Fink, Trans. Amer. Electroch. Soc. **22**, 499; J. Ind. Engin. Chem. **5**, Nr. 1 (1913).
237) v. Pirani, Phys. Ztschr. **13**, 753.
238) Coolidge, Trans. Amer. Inst. Elect. Eng. **31**, 870.
239) Corbino, Phys. Ztschr. **13**, 375.
240) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 1310.
241) Russell, Phys. Ztschr. **13**, 59.
242) Wasiljewa, J. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 819.
243) Copaux, Z. anorg. Chem. **74**, 351.
244) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **75**, 141.
245) v. Pirani u. Meyer, Ber. Dtsch. Phys. Ges. **14**, 426.
246) Littleton, Phys. Rev. **35**, 308.
247) Ruder, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 387.

1913.

248) Fischer u. Roderburg, Z. anorg. Chem. **81**, 170; Roderburg, Diss. Techn. Hochschule Aachen 1912.
249) Langmuir, Phys. Ztschr. **14**, 1273.
250) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 105.

251) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 931.
252) Olsson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 566.
253) Fischer u. Michiels, Z. anorg. Chem. **81**, 102.
254) Hilpert u. Ornstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1669.
255) Amadori, Atti Accad. dei Linc. [5] **22**, I, 609.
256) Copaux, Compt. rend. **156**, 1771.
257) Kafka, Z. analyt. Chem. **52**, 601.
258) Hilpert u. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 152; **47**, 2444.
259) Jannasch u. Leiste, D.R.P. 266973.
260) Wedekind, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1198.
261) Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 259647.
262) Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 261612.
263) Dewar, Proc. Roy. Soc. A. **89**, 158.
264) de Broglie, Compt. rend. **157**, 1413; **158**, 177.
265) Richardson, Phil. Mag. [6] **26**, 345; Phys. Ztschr. **14**, 793.
266) v. Grotthus-Call, Metall u. Erz **10**, 344.
267) Dony-Hénault, Bull. soc. chim. Belg. **27**, 97.
268) Haber, D.R.P. 259996.
269) Société gén. des nitrures, D.R.P. 254934.
270) Northrup, Metall. and Chem. Engin. 1913, Januar; Ref. Electr. World **61**, 110.

1914.

271) Tiede u. Birnbräuer, Z. anorg. Chem. **87**, 129.
272) Rosenheim u. Dehn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 392.
273) Olsson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 917.
274) Olsson, Z. anorg. Chem. **88**, 49.
275) Ruff u. Wunsch, Z. anorg. Chem. **85**, 292.
276) van Klooster, Z. anorg. Chem. **85**, 49.
277) van Klooster u. Germs, Z. anorg. Chem. **86**, 369.
278) Arnold, Z. anorg. Chem. **88**, 74 u. 333.
279) Gutbier u. Weise, Z. analyt. Chem. **53**, 426.
280) Wegelin, Kolloid-Ztschr. **14**, 65.
281) Schwarzkopf, D.R.P. 276659.
282) Siemens u. Halske, D.R.P. 271842.
283) Worthing, Phys. Rev. [2] **4**, 535.
284) Winternitz, Phys. Ztschr. **15**, 397.
285) Lottermoser, Kolloid-Ztschr. **15**, 145.
286) Moseley, Phil. Mag. [6] **27**, 703.
287) de Broglie, Compt. rend. **159**, 304; **162**, 596.
288) Langmuir, Phys. Ztschr. **15**, 348 u. 516.
289) Fichter u. Oesterheld, Verh. naturf. Ges. Basel **24**, 124.
289a) Schwer, Diss. Berlin; Rosenheim u. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 233.

1915.

290) Dehn, Diss. Berlin.
291) Rosenheim u. Dehn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 1167.
292) Wedekind u. Horst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 105.
293) Kantschew, J. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 729.
294) Prandtl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 692.
295) Polster, Techn. Rundschau 1915, Nr. 38, S. 278.
296) Richards u. Bartlett, Amer. Chem. Soc. **37**, 470.
297) Marbaker, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 86.
298) Lottermoser, Kolloid-Ztschr. **15**, 145.
299) Voigtländer u. Lohmann, D.R.P. 286184; 289066; 292583; 295656.
300) Schirmeister, Stahl und Eisen **35**, 649.
301) Rumschöttel, Metall und Erz **12**, 45.
302) Irmann, Metall und Erz **12**, 358.
303) Jaffé, Ann. Phys. [4] **45**, 1217.
303a) Worthing, Phys. Rev. [2] **5**, 445.

304) Barnes, Phil. Mag. [6] **30**, 368.
305) Smith, Phil. Mag. [6] **29**, 802.
306) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139.

1916.

307) Hartmann, Chem. News **114**, 27, 45.
308) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 139.
309) Watkins u. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2626.
310) Diesselhorst u. Freundlich, Phys. Ztschr. **17**, 117.
311) Langmuir, Phys. Rev. [2] **6**, 138; Langmuir u. Mackay, Z. Elektrochem. **20**, 498 (1914).
312) Worthing, Phys. Rev. [2] **7**, 497; J. Frankl. Inst. **181**, 417.
313) Luckey, Electrician **77**, 947; J. Frankl. Inst. **182**, 407.
314) Worthing, J. Franl. Inst. **181**, 857.
315) Hulbert, J. Frankl. Inst. **182**, 695.
316) Ledoux-Lebard u. Dauvillier, Compt. rend. **163**, 754.
317) Siegbahn u. Friman, Ann. Phys. [4] **49**, 616.
318) Julius Pintsch A.-G., D.R.P. 291994; Z. Elektrochem. **23**, 121 (1917).

1917.

319) Vivario u. Wagenaar, Pharmaz. Weekbl. **54**, 157.
320) Jaeger, Z. anorg. Chem. **101**, 183 u. 188.
321) Benrath, Z. wiss. Photogr. **16**, 253.
322) Wedekind u. Julius Pintsch A.-G., D.R.P. 295547.
323) v. Zeerleder, Metall und Erz **14**, 325.
324) Irmann, Metall und Erz **14**, 21.
325) Debye, Phys. Ztschr. **18**, 483.
326) Beckmann, Phys. Ztschr. **18**, 507.
327) Weber, Ann. Phys. [4] **54**, 165.
328) Hull u. Rice, J. Frankl. Inst. **182**, 403.
329) Wagner, Phys. Ztschr. **18**, 405.
330) Aurén, Phil. Mag. [6] **33**, 471.
331) Hill, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2383.
332) Hüttemann, Ann. Phys. [4] **52**, 816.
333) Wöhler u. Prager, Z. Elektrochem. **23**, 199.

1918.

334) Olsson-Collenberg, Z. anorg. Chem. **102**, 247.
335) Travers, Compt. rend. **166**, 416.
336) Fuchs, D.R.P. 304551.
336a) Jeffries, Engineering **106**, 239, 269, 300; Bull. Amer. Inst. Min. Engin. 1918, S. 1037 u. 1779.

1919.

337) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **105**, 26.
338) Holborn, Ann. Phys. [4] **59**, 145; vgl. auch Z. Elektrochem. **25**, 334.
339) Siegbahn, Phys. Ztschr. **20**, 533.

Abgeschlossen im Dezember 1919.

I. Koppel.

Kolloidchemie des Wolframs.

Kolloides Wolfram. Ebensowenig wie beim Chrom und auch beim Molybdän ist es bisher beim Wolfram gelungen, nach den bekannten und vielfach gebräuchlichen Kondensationsmethoden, z. B. durch Reduktion der Lösungen von Wolframsalzen, Lösungen des kolloiden Wolframs zu erhalten; Verfahren dieser Art sind bei der Herstellung anderer Metallhydrosole, z. B. der Edelmetallsole, häufig angewendet worden. Zu kolloiden Lösungen des elementaren Wolframs haben vielmehr ausschließlich Dispersionsmethoden geführt.

Der erste, der eine solche Lösung in den Händen gehabt, sie als solche erkannt und ihre Eigenschaften kurz skizziert hat, war H. Schulze[1]). In seiner Abhandlung über das Verhalten von Selen in kolloider Lösung schreibt er: „Ich habe jene selbe Erscheinung" — das Hindurchlaufen eines in feinster Verteilung vorliegenden Metallpulvers durch das Filter beim fortschreitenden Auswaschen mit reinem Wasser — „beim Auswaschen von metallischem Wolfram wahrgenommen, das ich durch Schmelzen von Cyankalium mit Wolframsäure dargestellt hatte, und erhielt schließlich eine tiefschwarze, unter dem Mikroskop homogene Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einem Firnis eintrocknete und auf Zusatz von Kochsalzlösung pulveriges Wolfram abschied".

Das gleiche Prinzip der mechanisch-chemischen Dispersion liegt dem von Kužel[2]) für die Darstellung der Kolloide von Chrom, Mangan, Molybdän, Uran, Wolfram, Niob, Tantal u. a. angegebenen Verfahren zugrunde (vgl. Kolloidchemie des Chroms S. 468). Da für die Technik die Darstellung des kolloiden Wolframs von großer Bedeutung ist, so sei hier ein in den Patentschriften angeführtes Beispiel wiedergegeben: „Es werden 10 kg Wolfram, wie es nach bekannten Methoden durch vorsichtige Reduktion von reinem Wolframtrioxyd im Wasserstoffstrome oder mittels Leichtmetallen entsteht, mit Hilfe der besten mechanischen Vorrichtungen in feinstes Pulver verwandelt und unter gutem Rühren mit 75 kg 15 proz. Salzsäure auf dem Wasserbade und unter öfterer Erneuerung der Salzsäure mindestens 5 Stunden lang, noch besser 24 oder 48 Stunden lang, erhitzt, hierauf durch Dekantieren von der Säure getrennt und auf gleiche Weise mit destilliertem Wasser gewaschen, bis schon gebildetes Hydrosol anfängt, in kolloide Lösung zu gehen. Man unterbricht das Auswaschen und fügt hierauf 75 kg einer 1 proz. Cyankaliumlösung zur Substanz und erwärmt wieder unter gutem Rühren im Wasserbade etwa 5 bis 24 Stunden, um nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser wieder mit einer Lösung von saurem Charakter, z. B. 75 kg einer 1 proz. Lösung von Eisenvitriol ca. 24 Stunden lang am Wasserbade zu

rühren. Nach dieser Behandlung und nach vollständiger Entfernung des Eisens durch Waschen mit destilliertem Wasser kann man als Lösung von alkalischem Charakter z. B. eine 2 proz. alkoholische Lösung von Monomethylamin oder eine 0,5 proz. Lösung von Ätznatron anwenden usw. War das Ausgangsmaterial, wie vorgeschrieben, fein genug gepulvert, so findet man in der Regel, daß schon nach der zweiten bis vierten Doppelbehandlung, d. h. also nach etwa zwei- bis viermaliger Anwendung von sauren Lösungen, das Wolfram meist vollständig oder unter Hinterlassung eines geringen Restes als kolloidales Wolfram mit destilliertem Wasser in Lösung geht. Aus dieser Lösung ist es durch Zusatz von geringen Mengen von Elektrolyten, z. B. von Kochsalz, leicht und vollständig fällbar und kann dann durch Absitzenlassen, Dekantieren, vorsichtiges Absaugen auf einer Nutsche als schwarzgraue Masse erhalten werden, welche im Vakuum oder im Wasserstoffstrom getrocknet werden kann und dann an der Luft zu Wolframtrioxyd verbrennt und dabei genau die für reines Wolfram berechnete Gewichtszunahme aufweist".

Das so dargestellte, ausgefällte und abgesaugte Wolframkolloid hat in hohem Maße plastische Eigenschaften und kann durch Düsen zu Fäden und Drähten verschiedenen Durchmessers gepreßt werden. Legt man an die Enden der Fäden eine geeignete Potentialdifferenz an (die Spannung kann 400 bis 1000 Volt je nach der Fadendicke betragen), so werden sie durch den elektrischen Strom zu harten Drähten kristalliner Struktur verwandelt, die als Fäden elektrischer Glühlampen einige Zeit lang weite Verbreitung gefunden haben.

Die nach dem Verfahren von Kužel dargestellten Wolframhydrosole stehen nach ultramikroskopischen Untersuchungen von Zsigmondy und Bachmann[3]) bezüglich ihres Dispersitätsgrades den absetzenden Suspensionen schon sehr nahe. Das Wolfram liegt also bei weitem nicht in so feiner Verteilung vor wie Gold und Silber in ihren typischen kolloiden Lösungen. Die größeren und gröberen Teilchen der Wolframhydrosole sind jedoch als Konglomerate mehrerer Primärteilchen, als Sekundärteilchen anzusehen, die bei Anwendung von Druck oder von geeigneten Peptisationsmitteln in die kleineren Primärteilchen zerfallen. Auf diese Fähigkeit und auf das Vorhandensein einer durch die Wolframteilchen adsorbierten Schicht von kolloider Wolframsäure oder von anderen kolloiden Wolframoxyden führt Zsigmondy auch die plastischen Eigenschaften des ausgefällten Wolframs zurück.

Auch durch Dispersion auf elektrischem Wege ist die Lösung des kolloiden metallischen Wolframs erhalten worden, und zwar nach der von Svedberg[4]) angegebenen Methode (vgl. Kolloidchemie des Chroms S. 469). Mit Hilfe von oszillatorischer Entladung bereitete Svedberg das Isobutylalkosol des Wolframs, welches im durchfallenden Lichte braunschwarze, im reflektierten Lichte schwarze Färbung aufwies und unbegrenzt lange haltbar war.

Kolloide Wolframsäure (vgl. S. 790). Wie die kolloide Molybdänsäure ist auch die kolloide Wolframsäure zuerst von Graham[7]) dargestellt und beschrieben worden. Graham versetzte eine 5 proz. Lösung von wolframsaurem Natrium vorsichtig mit einem geringen Überschuß an verdünnter Chlorwasserstoffsäure und brachte die Flüssigkeit auf einen Dialysator. In Zwischenräumen von je zwei Tagen wurde das Hinzusetzen der Salzsäure zwei- bis dreimal wiederholt und die Dialyse fortgesetzt, bis alles Alkali entfernt war. Die so gereinigte Lösung der kolloiden Wolframsäure, welche jedoch gegebenenfalls noch 0,4 Proz. Alkali zurückhalten konnte, wurde weder

durch Salze und Säuren noch durch Alkohol gelatiniert. Beim Verdampfen zur Trockne oder Verdunsten im Vakuum hinterblieb als Rückstand eine glasige, blätterige, an den Gefäßwandungen mitunter sehr fest anhaftende Masse, die ihre Löslichkeit in Wasser selbst beim Erwärmen auf 200° noch nicht einbüßte und erst beim Erhitzen auf Rotgluttemperatur unter Verlust von etwa $2^1/_2$ Proz. Wasser in eine unlösliche Form überging. Die eingetrocknete, glasige, aber noch nicht veränderte Wolframsäure wurde beim Befeuchten mit Wasser dicklich und klebrig wie Leim. Versetzt man sie mit etwa einem Viertel ihres Eigengewichtes Wasser, so erhält man eine schwere Flüssigkeit von so hohem spezifischen Gewicht, daß Glas darauf schwimmt. Die 80proz. Lösung hat die Dichte 3,25. Die Lösungen der kolloiden Wolframsäure verhindern die Koagulation kolloider Kieselsäurelösungen, wahrscheinlich infolge Bildung von komplexen Kieselwolframsäuren. Die Wolframsäurehydrosole haben einen bitteren und adstringierenden Geschmack.

Sabanejeff[8]) ist es nicht gelungen, dieses Hydrosol in der von Graham angegebenen Alkalifreiheit wieder herzustellen. Der Gehalt an Alkali betrug 5,8 Proz. Na_2O, bezogen auf die trockene Substanz (für $Na_2O \cdot 4WO_3$ berechnet sich 6,2 Proz.), und ließ sich durch Modifikation des Dialysierverfahrens auf etwa 1 Proz. Na_2O herabdrücken. Sabanejeff sieht daher die kolloide Wolframsäurelösung Grahams an als eine Lösung des Natriumsalzes der Formel $Na_2O \cdot 4WO_3$ oder auch als Mischungen von Lösungen dieses Natriumwolframates mit solchen der freien Metawolframsäure.

Wöhler und Engels[9]) haben später die Untersuchung über die kolloide Wolframsäure wieder aufgenommen und nach Grahams Vorschrift das Hydrosol erhalten, indem sie eine 5proz. Natriumwolframatlösung auf dem Dialysator mit der theoretischen Menge 0,1-normaler Salzsäure versetzten und so lange dialysierten, bis nur noch Spuren von Chlorionen nachweisbar waren. Das so gewonnene Hydrosol hatte folgende Eigenschaften: Wurde die gereinigte kolloide Wolframsäurelösung drei Wochen lang auf dem Dialysator gelassen ohne Erneuerung des Waschwassers im äußeren Dialysatorgefäß, so waren merkliche Mengen der Wolframsäure durch die Membran hindurch diffundiert. Jedoch erfolgte die Diffusion weit langsamer als bei der Molybdänsäure (vgl. S. 694). Beim Eindunsten hinterließ das Hydrosol, wie schon Graham beobachtet hatte, eine glasige Masse. Nach dreizehnmonatigem Aufbewahren der kolloiden Lösung hatte sich die Wolframsäure, die für gewöhnlich nur amorph erhalten werden kann, in schönen, großen, doppeltbrechenden, aller Wahrscheinlichkeit nach quadratischen Prismen abgeschieden. Durch Zusatz von Elektrolyten trat ebensowenig wie bei den Molybdänsäurelösungen Koagulation ein. Daß aber trotzdem auch hier eine kolloide Lösung von Wolframsäure vorliegt, geht, abgesehen von den vorher erwähnten Eigenschaften auch aus der ultramikroskopischen Beobachtung hervor. Die durch Eindunsten ein wenig konzentrierten Wolframsäurelösungen zeigen deutlich einen Lichtkegel im Dunkelfeld. Mit Gelatine bildet die Wolframsäure ebenso wie die Molybdänsäure eine Kolloidverbindung, diese flockt aber zum Unterschied von der entsprechenden Molybdänsäureverbindung nicht sofort auf Zusatz von verdünnter Gelatinelösung aus, sondern erst nach dem Versetzen des Gemisches mit wenig Chlorammonium. Bei Anwesenheit von Wolframsäure in einer kolloiden Molybdänsäurelösung wird aus dieser durch Gelatine keine Kolloidverbindung von Molybdänsäure mit Gelatine ausgefällt. Die Wolframsäure wirkt also in diesem Falle wie ein Schutz-

kolloid. Auf Zusatz von kolloider Wolframsäure wird sogar eine durch verdünnte Gelatine in kolloiden Molybdänsäurelösungen bereits erzeugte Fällung wieder aufgelöst. Umgekehrt vermag aber auch die Molybdänsäure schützend auf die Wolframsäure zu wirken. Während in wässerigen Wolframatlösungen auf Zusatz von verdünnten Säuren langsam, mit konzentrierten jedoch schnell ein Niederschlag von Wolframsäure entsteht, bleibt die Fällung in Gemischen von viel Molybdat und wenig Wolframat zunächst wenigstens aus. Erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen solcher Gemische treten je nach dem Mengenverhältnis der vorhandenen Bestandteile früher oder später, bei niederer oder höherer Temperatur Niederschläge auf. Die Ausflockungen sind Kolloid- bzw. Adsorptionsverbindungen von Molybdän- mit Wolframsäure. Je geringer nun die Menge der Wolframsäure im Verhältnis zur vorhandenen Molybdänsäure ist, um so später und bei um so höheren Temperaturen erst setzt die Fällung ein. Die reine Molybdänsäure bildet ein stabiles, die Wolframsäure dagegen ein labiles Hydrosol. Anfangs wird nun die Wolframsäure durch die Schutzwirkung der adsorbierten Molybdänsäure mit in Lösung gehalten. Allmählich jedoch tritt infolge Alterung Teilchenvergrößerung bei der Wolframsäure ein und sie flockt deswegen aus. Die Molybdänsäure wird, soweit sie als Schutzkolloid zum Adsorptionskomplex gehört, mitgerissen.

Die Vorgänge in angesäuerten Alkaliwolframatlösungen, die Bildung von Wolframsäurehydrosol oder -gel in Abhängigkeit von der vorhandenen Elektrolytkonzentration, sind von Lottermoser[10]) eingehender untersucht worden. Dabei wurden folgende Erscheinungen beobachtet:

Wird einer Natriumwolframatlösung die zur Freisetzung der Wolframsäure gerade erforderliche Menge Salzsäure hinzugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Wird sie der Dialyse unterworfen, dann läßt sich die Wolframsäure weitgehend reinigen, und es verbleibt schließlich das bekannte, sehr beständige Grahamsche Hydrosol. Wenn aber mehr als die zur Freisetzung der Wolframsäure notwendige Menge an Chlorwasserstoffsäure zu einer Alkaliwolframatlösung hinzugesetzt wird, dann erhält man beim Arbeiten mit konzentrierten Ausgangslösungen sofort einen weißen, sehr voluminösen, gallertartigen Niederschlag. Je verdünnter jedoch die zur Anwendung kommenden Lösungen sind, um so länger bleibt die Flüssigkeit nach dem Zusammengießen klar. Nach kürzerer oder längerer Zeit aber beginnt sie zu opaleszieren, wird allmählich trüber und setzt endlich alle Wolframsäure als weißes, voluminöses Gel ab. Der von dem am Boden befindlichen Gel eingenommene Raum ist um so größer, die Gelstruktur demnach um so lockerer, je verdünntere Lösungen verwendet wurden. Von einer optisch leeren Lösung bis zum makroskopisch sichtbaren Niederschlage lassen sich also alle Zwischenstufen ohne irgendeinen Sprung herstellen. Bei der Reinigung des Wolframsäuregels durch Dekantieren mit Wasser erleidet die Wolframsäure eine neue Zustandsänderung. Zunächst behält der Niederschlag noch einige Zeit seine voluminöse Beschaffenheit bei und setzt sich relativ schnell ab, bald aber verteilt er sich wieder in dem Waschwasser unter immer deutlicher hervortretender Gelbfärbung. So entsteht ein gelbes, im auffallenden Lichte stark getrübt aussehendes Hydrosol, aus welchem sich nur ganz langsam ein Niederschlag zu Boden setzt, der einen relativ kleinen Raum beansprucht. Beim Umschütteln zeigt die Fällung einen asbestartigen, seidenähnlichen Glanz, eine Erscheinung, die übrigens auch beim kolloiden Vanadinpentoxyd beobachtet werden kann. Man hat also zwischen dem farblosen, auch im auffallenden

Lichte klaren Wolframsäurehydrosol und dem gelben, in der Aufsicht stark getrübt erscheinenden zu unterscheiden. Lottermoser setzt diese beiden Arten der kolloiden Wolframsäurelösungen in Parallele zu zwei Ferrihydroxydsolen: dem vollkommen klaren, unbegrenzt lange haltbaren, durch Elektrolyte sehr schwer zu fällenden Grahamschen (α-Modifikation) und dem stark getrübten, durch Säuren und Salze leicht fällbaren Eisenhydroxydsol von Péan de Saint-Gilles (β-Modifikation), wobei aber die beiden Arten nur Schlußglieder einer unendlichen Reihe von Verbindungen mit langsam und stetig sich ändernden Eigenschaften vorstellen. Der Grund für die Verschiedenheit der Eigenschaften und Reaktionen dieser beiden Modifikationen soll auf physikalischen Verschiedenheiten des Baues der kleinen Kolloidteilchen, vor allen Dingen auf Unterschieden in den Oberflächengrößen der Oxydteilchen

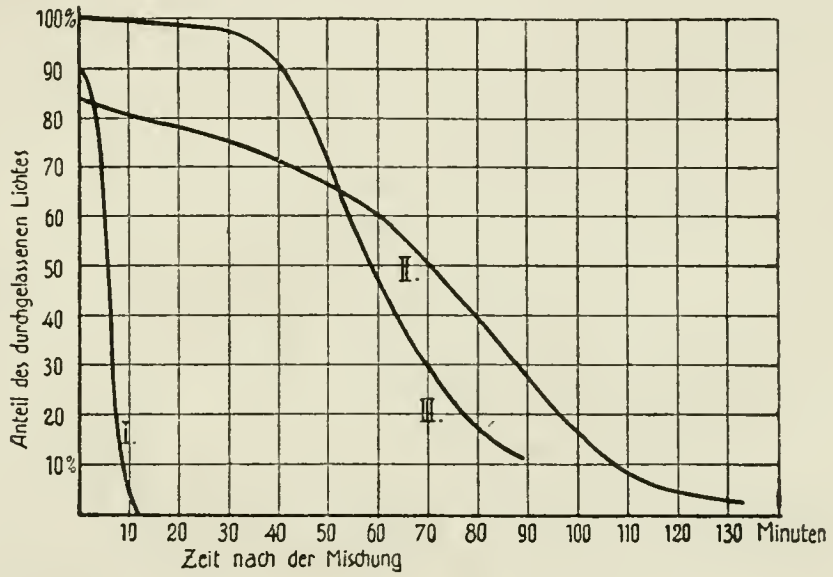


Fig. 36. Allmähliche Ausflockung kolloider Wolframsäure.
I. 500 ccm 0,04 n Na_2WO_4 + 50 ccm 2 n HCl.
II. 500 „ 0,1 n „ + 50 „ 2 n H_2SO_4.
III. 500 „ 0,02 n „ + 10 „ 2 n HCl
+ (nach 20 Minuten) 40 „ 2 n HCl.

beruhen. Diese Annahme ist später von Mecklenburg[11]) durch interessante und sehr genaue Untersuchungen über die α- und β-Zinnsäure bestätigt worden.

Die Erscheinungen in angesäuerten Alkaliwolframatlösungen: die Geschwindigkeit des Heranwachsens von Wolframsäureteilchen und die Ausflockungsgeschwindigkeit der Hydrosole in Abhängigkeit von der vorhandenen Elektrolytkonzentration, sind von Lottermoser[12]) auch quantitativ verfolgt worden. Die Versuchsanordnung bestand im wesentlichen darin, daß das Licht einer intensiven Lichtquelle (Halbwattprojektionslampe zu 4000 Kerzen) durch eine Blende und den Trog mit der zu untersuchenden Lösung auf eine lichtelektrisch empfindliche Kaliumzelle fiel, die mit einer kleinen Akkumulatorenbatterie und einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden war. Durch Änderung des Ausschlages vom Spiegelgalvanometer konnte die Abnahme der Lichtdurchlässigkeit der im Trog befindlichen Flüssigkeit infolge der zunehmenden Trübung gemessen werden. In Fig. 36 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß die Fällung der Wolframsäurehydrosole abhängig ist von der Wasserstoffionenkonzentration der hinzugesetzten Säure; Salzsäure wirkt bedeutend schneller ausflockend als Schwefelsäure. Es ist nunmehr auch erklärlich, daß Natriumwolframatlösungen hoher Konzentration mit konzentrierter Essigsäure angesäuert werden können, ohne in absehbarer Zeit einen Niederschlag von Wolframsäure abzuscheiden.

Die bisher beschriebenen Hydrosole der Wolframsäure haben zur Ausgangssubstanz sämtlich Alkaliwolframate. Zu einer kolloiden Lösung der Wolframsäure mit anderen Eigenschaften gelangte A. Müller[13]), der von Wolframoxytetrachlorid ausging. Er löste 5 g $WoOCl_4$ in einem Gemisch von 25 ccm wasserfreiem Äther mit 25 ccm absolutem Alkohol; nach kurzem Absitzenlassen wurde die nicht ganz klare Lösung filtriert und mit absolutem Alkohol auf 250 ccm verdünnt. Von der Stammlösung, die in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt unbegrenzt lange haltbar war, wurden je 25 ccm mit wechselnden Mengen (25 bis 150 ccm) Wasser versetzt, wobei je nach der Wassermenge nach längerer oder kürzerer Zeit Trübungen und Ausflockungen auftraten. Die Ausflockungen sind aber nicht vollständig; die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten sind typisch kolloide Lösungen der Wolframsäure. Durch Hinzufügen geringer Mengen von Alkali- oder anderen Neutralsalzen werden sie sofort koaguliert. Dagegen bleiben nach Zusatz starker Säuren die Sole zunächst unverändert, jedoch nach Verlauf einiger Minuten entsteht eine Trübung, und nach etwa einer Stunde hat sich das Gel abgeschieden. Schwache Säuren, wie Essigsäure und Oxalsäure rufen auch nach längerem Stehen keine Niederschlagsbildung hervor. Erwärmt man die Sole, so bleiben sie ebenfalls zunächst unverändert, beim Eindampfen auf dem Wasserbade jedoch fällt das Gel in großen, weißen Flocken aus. Alle erwähnten Zustandsänderungen sind nach Müllers Angaben irreversibel.

Im elektrischen Potentialgefälle wandert die kolloide Wolframsäure zur Kathode, ist also positiv elektrisch aufgeladen. An der Kathode wird die Wolframsäure durch den hier frei werdenden Wasserstoff zu dunkelblauen, niederen Wolframoxyden reduziert.

Von einigen Forschern ist versucht worden, aus den Messungen des osmotischen Druckes auf das Molekulargewicht und die Größe der in den kolloiden Wolframsäurelösungen enthaltenen Teilchen Rückschlüsse zu ziehen. So hat z. B. Lineberger[14]) 1,00- und 2,467 proz. Hydrosole unter Anwendung dicker Pergamentmembranen beobachtet und aus den ermittelten osmotischen Drucken — bei der 2,467 proz. Lösung wurden 25,2 cm Hg gemessen — das Molekulargewicht zu 1700 bis 1720 berechnet. Wie jedoch Biltz und v. Vegesack[15]) gezeigt haben, sind wegen der Mitwirkung anwesender Elektrolyte und wegen der nachweisbaren Diffusion der Wolframsäure selbst diese Zahlen sehr unsicher, wahrscheinlich viel zu niedrig.

Kolloides Wolframblau (vgl. S. 822). Die Kenntnisse von der Natur des Wolframblaus und dessen Eigenschaften sind weit spärlicher und geringer als die über das analoge Oxyd des Molybdäns (vgl. S. 696). Insbesondere finden sich nur wenige Angaben über die Beziehung des Wolframblaues zur Kolloidchemie. Alles, was darüber bekannt ist, setzt es in Parallele zum Molybdänblau. Wie dieses bildet es sich bei Reduktionsvorgängen in Lösungen der entsprechenden Schwermetallsäure, jedoch gibt es, wie Biltz[16]) beobachtet hat, beim Versuche, es durch Dialyse zu reinigen, nicht unbeträchtliche Mengen einer blauen Substanz an das Dialysatorwaschwasser ab. Die dia-

lysierte Lösung des Kolloids hat eine tiefhimmelblaue Farbe und unterscheidet sich dadurch von der mehr schieferblau aussehenden Lösung des entsprechenden Molybdänoxydes. Wie das Molybdänblau ist auch das Wolframblau ein reversibles Kolloid. Setzt man seine Lösung im U-förmig gebogenen Rohre oder auch im Coehnschen[17]) Überführungsapparat einem elektrischen Potentialgefälle aus, so wandern die Kolloidteilchen zur positiven Elektrode. Während sich der Raum um die Kathode entfärbt und aufhellt, wird die Zone um die Anode herum tief dunkelblau. Das Wolframblau gehört demnach zu den negativ elektrisch geladenen Kolloiden und wird also auch ebenso wie das Molybdänblau von Elektrolyten und von positiv geladenen Kolloiden gefällt, z. B. von kolloiden Lösungen des Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Thorium-, Zirkon- und Cerhydroxydes.

Nach Biltz[16a]) kann auch das Wolframblau in frisch bereitetem Zustande als Färbelösung ohne weiteres verwendet werden. Seide und Baumwolle sowie auch Wolle — diese aber weniger gut — werden hellblau angefärbt, jedoch erschöpft sich die Färbelösung nicht (vgl. S. 699).

Kolloides Wolframsulfid. Beobachtungen über die Bildung von kolloiden Lösungen des Wolframsulfides sind zuerst von Berzelius[5]) gemacht worden. Das dieser Darstellung zugrunde liegende Prinzip, welches auch bei der Herstellung zahlreicher anderer kolloider Lösungen zur Anwendung gekommen ist, beruht auf der Verminderung der Konzentration des hydrosolbildenden Ions (Auswaschungsmethoden). Aus Lösungen von Sulfowolframaten kann durch Ansäuern Wolframsulfid ausgefällt werden, welches, wie Berzelius beschreibt, beim Auswaschen mit Wasser in Lösung geht. Das auf dem Filter befindliche Wolframsulfid vermindert beständig seine Menge und das ablaufende Waschwasser ist gelb gefärbt. Beim Kochen mit reinem Wasser löst es sich reichlich auf mit bräunlich-gelber Farbe, wird jedoch von Elektrolyten (Ammoniumchlorid oder Säure) zum größten Teil wieder niedergeschlagen.

Nach der gleichen Methode hat später Winssinger[6]) neben einer Reihe anderer kolloider Sulfide (Quecksilbersulfid, Zinksulfid, Molybdänsulfid usw.) auch Lösungen des kolloiden Wolframsulfides erhalten. Beim Ansäuern von Lösungen des sulfowolframsauren Natriums mit wenig mehr Säure, als zur Freisetzung des Trisulfides notwendig ist, bildeten sich Lösungen, die ihre Farbe langsam von Orangerot nach Dunkelblau hin änderten, ohne dabei jedoch sich zu trüben oder etwas abzuscheiden. Durch Kochen und Hinzusetzen von Elektrolyten wird aber, ebenso wie Berzelius angibt, das kolloidal gelöste Wolframsulfid koaguliert und ausgeflockt. Winssinger hebt noch besonders die Leichtigkeit hervor, mit welcher sich durch Elektrolyte ausgefälltes Wolframsulfid abermals kolloid löst, wenn die Substanz entfernt wird, die die Fällung bedingte.

Literatur.

1) Schulze, J. prakt. Chem. **32**, 399 (1885).
2) Kužel, Österreichische Patentanmeldung Kl. 12b, Nr. A 2572/06, 2573/06. D. R. P. Nr. 186980.
3) Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., S. 199. Leipzig 1918.
4) The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorg. Stoffe. Dresden 1909.
5) Berzelius, Lehrbuch d. Chemie. 3. Aufl., Bd. III., S. 126.
6) Winssinger, Bull. Acad. roy. Belg. **15**, 390 (1888).
7) Graham, Lieb. Ann. **135**, 65 (1865); Jahresber. d. Chem. f. 1864, S. 178.

8) Sabanejeff, Z. anorg. Chem. **14**, 354 (1897).
9) Wöhler u. Engels, Kolloidchem. Beihefte **1**, 454 (1910).
10) Lottermoser, van Bemmelen Gedenkboek (1910), S. 152.
11) Mecklenburg, Z. anorg. Chem. **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912).
12) Lottermoser, Kolloid-Ztschr. **15**, 145 (1914).
13) Müller, van Bemmelen Gedenkboek (1910), S. 416; Kolloid-Z. **8**, 93 (1911).
14) Lineberger, Amer. J. of science (Sill.) [3] **43**, 218, 426 (1892).
15) W. Biltz u. v. Vegesack, Otto Wallach-Festschrift, Göttingen 1910, S. 152.
16) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1095 (1904).
16a) W. Biltz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1771 (1904).
17) Coehn, Z. f. Elektroch. **15**, 653 (1909).

Abgeschlossen im August 1919.

G. Jander.

Uran. U.

Atomgewicht des Urans.

U = 238,2 (O = 16, Ag = 107,880).

Die Bestimmung des Atomgewichts des Urans ist praktisch eine ungemein schwierige und zugleich theoretisch eine ungewöhnlich interessante Aufgabe, deren restlose Lösung in wissenschaftlich ausreichender Weise bis heute noch nicht gelungen ist. Die praktischen Schwierigkeiten beruhen darauf, daß das Uran das höchste von allen Atomgewichten besitzt und daß man bei den Analysen aus verhältnismäßig kleinen Gewichtsänderungen ein sehr großes Atomgewicht berechnen muß, sodaß Versuchsfehler eine recht beträchtliche Wirkung im Endergebnis haben. Dazu kommt noch, daß die Verbindungen des Urans sich nur unter großen Schwierigkeiten und Vorsichtsmaßregeln zu genauen Analysen verwenden lassen. Die Mängel, die sich in analytischer Hinsicht schon bei den Verwandten des Urans, beim Mo und W, gezeigt hatten, treten beim U in verstärktem Maße auf. Man hat bisher keine Uranverbindung gefunden, die eine analytische Bestimmung dieses Metalles in vollständig befriedigender Weise durchzuführen erlaubt.

Neben diesen Schwierigkeiten tritt uns eine andere bedeutungsvolle Tatsache in dem Umstand entgegen, daß das sogenannte Uran höchstwahrscheinlich ein Gemisch ist. Man hatte wohl schon früher auf Grund des sehr verwickelten Spektrums des Urans angenommen, daß dieses Element ein Gemisch von mehreren, einander sehr nahestehenden Stoffen wäre, die sich infolge ihrer großen Ähnlichkeit nur schwierig voneinander trennen ließen. Indessen sind Trennungsversuche, die Hönigschmid und Horovitz[33]) angestellt haben, ohne Erfolg geblieben, sodaß kaum ein Gemisch von chemisch verschiedenen, wenngleich sehr ähnlichen Elementen vorliegen dürfte. Andererseits haben aber die radioaktiven Forschungen zu dem Schlusse geführt, daß das Uran aus einem Gemisch von zwei isotopen, chemisch identischen Elementen U I und U II besteht, deren Atomgewichte sich um das des Heliums voneinander unterscheiden, U I — U II = 4. Da die beiden Isotopen sich bisher voneinander nicht haben trennen lassen, so ist auch eine unmittelbare Bestimmung ihrer Atomgewichte nicht möglich gewesen. Eine angenäherte Festlegung dieser Werte kann man indessen auf Grund ihrer genetischen Beziehungen zueinander und zu anderen Elementen durchführen. U I geht unter Aussendung eines α-Teilchens in UX_1, dieses dann unter Ausschleuderung eines β-Teilchens in UX_2 und unter Aussendung eines zweiten β-Teilchens in U II über, das sich dann unter Abspaltung zweier α-Teilchen in Io und Ra umwandelt, dessen Atomgewicht direkt zu ungefähr 226 be-

stimmt worden ist. Da die Aussendung eines β-Teilchens ohne Gewichtsänderung stattfindet, während mit der Abspaltung eines α-Teilchens ein Gewichtsverlust vom Atomgewicht des He verbunden ist, so ergibt sich das Atomgewicht des U II zu ungefähr $226 + 2 \times 4 = 234$ und das des U I zu ungefähr $234 + 4 = 238$. Trotz ihrer verschiedenen Atomgewichte sind die beiden Uranisotopen chemisch identisch und bisher voneinander untrennbar. Das Atomgewicht des gewöhnlichen Urans, welches man durch chemische Analysen erhält, ist demnach ein Mittelwert aus den Atomgewichten des U I und des U II und von dem Mischungsverhältnis dieser beiden abhängig. Es wäre also möglich, daß das tatsächlich festgestellte Atomgewicht des gewöhnlichen Urans je nach dem Alter und der Herkunft der analysierten Produkte, entsprechend den Verhältnissen beim Blei, etwas verschieden ausfallen könnte. Bisher sind aber merkliche Unterschiede mit Sicherheit nicht beobachtet worden. Hönigschmid[32, 33]) hat Uran aus Joachimsthaler Pechblende und aus kristallisierten Uranerzen aus Morogoro in Deutsch-Ostafrika untersucht, deren geologisches Alter auf 250 Millionen und 800 Millionen Jahre geschätzt wird. Die Atomgewichte der hieraus gewonnenen Uranpräparate waren aber innerhalb der Versuchsfehler identisch. Demnach ist das Verhältnis U I : U II in diesen beiden Uranvorkommen nicht merklich verschieden. Vermutlich ist der Gehalt an U II im Uran an und für sich nur sehr gering und ziemlich konstant, da die Halbwertszeit des U I mit $5 \cdot 10^9$ Jahren außerordentlich groß ist, sodaß sich nur wenig U II über die kurzlebigen Elemente UX_1 und UX_2 bilden kann. Andererseits ist die Halbwertszeit des U II mit $2 \cdot 10^6$ Jahren noch groß genug, um erhebliche Schwankungen des U II-Gehalts zu verhindern. Da in den Uranerzen das radioaktive Gleichgewicht infolge ihres hohen Alters zweifellos erreicht ist, so verhalten sich die Gewichtsmengen des U I und U II wie ihre Halbwertszeiten, und es dürfte im gewöhnlichen Uran höchstens 0,04 Proz. U II enthalten sein. Aus alledem dürfen wir wohl mit gutem Grunde schließen, daß das Atomgewicht des U I nur unmerklich nach oben von demjenigen abweichen wird, welches man bei den üblichen Uranpräparaten findet.

Nach diesen Darlegungen ist also unter Uran stets das Gemisch der Isotopen U I und U II zu verstehen, $U = U\,I + U\,II$, und das Atomgewicht des U ist innerhalb der analytischen Fehlergrenzen identisch mit dem Atomgewichte des U I.

1. Wahl des Atomgewichts.

Im Jahre 1789 hatte Klaproth[1]) in gewissen Mineralien die Existenz eines neuen chemischen Elements angenommen, dem er nach dem kurz vorher entdeckten Planeten den Namen Uran beilegte. Bis 1841 verstand man unter Uran jedoch nicht das in diesem Jahre von Péligot[8]) dargestellte Metall, sondern die heute als Uranoxydul UO_2 angenommene Verbindung. Diese schwierig reduzierbare Sauerstoffverbindung des Urans verhält sich nämlich in vielen Beziehungen wie ein Metall, sodaß die Annahme der älteren Forscher wohl verständlich ist. Die ersten Versuche jener Chemiker, das Atomgewicht ihres „Urans" zu bestimmen, sind demnach tatsächlich nur Verbindungsgewichtsbestimmungen des heutigen UO_2 gewesen, während die Atomgewichtsbestimmungen des eigentlichen Urans erst nach dem Jahre 1841 beginnen.

Es ist nun nicht ohne Interesse, zu sehen, daß die ersten Atomgewichts-

bestimmungen des „Urans" durch Berzelius[3, 5, 7, 14]) und seine Mitarbeiter schon im Jahre 1824 auf Grund rein chemischer Beobachtungen und Betrachtungen zu einer Wahl der Atomgröße (bzw. der Molekulargröße für UO_2) führten, der wir eine gewisse Richtigkeit nicht absprechen können, wenn wir ein „Atom Uran" jener Forscher gleich drei Molekeln UO_2 von heute setzen. Bereits Schönberg[2]) hatte im Jahre 1813 gefunden, daß sich sein „Uran" mit Sauerstoff zu zwei Verbindungen vereinigte, in denen die aufgenommenen Sauerstoffmengen sich wie 2:3 verhalten. Diese Beobachtungen wurden von Berzelius[3]) und von Arfvedson[4, 6]) bestätigt und vervollständigt. Arfvedson nimmt nun in der sauerstoffärmeren Verbindung die Anwesenheit von zwei Atomen Sauerstoff an, sodaß sich in dem andern Oxyd drei Atome Sauerstoff mit einem „Atom Uran" verbunden haben müssen. Er schreibt auf Grund seiner Beobachtungen: „100 Uran nehmen zum Oxydul 3,688 Sauerstoff auf. Wenn dies zwei Atome sind, wie man wohl vermuten kann, so wiegt ein Atom Uran 5422,99" (bezogen auf O = 100). Die beiden Sauerstoffverbindungen sind nun das heutige Oxyduloxyd U_3O_8 und das Oxyd UO_3, die wir als $(UO_2)_3O_2$ und $(UO_2)_3O_3$ schreiben wollen, so daß sich die aufgenommenen Sauerstoffmengen auch tatsächlich wie 2:3 verhalten. Vom heutigen Standpunkte aus betrachtet, ergibt sich demnach für drei UO_2 das Molekulargewicht 5422,99, bezogen auf O = 100, oder auf O = 16 bezogen $3\,UO_2 = 867{,}68$, während wir heute mit U = 238 den Wert $(UO_2)_3 = 810$ berechnen. Der Größenordnung nach hatten also Arfvedson und Berzelius die richtige Wahl getroffen, und man hätte wohl erwarten dürfen, daß sich hieraus die wahre Größe für das Atomgewicht des Urans ergeben hätte, nachdem Péligot[8]) dieses Metall selbst dargestellt und das „Uran" seiner Vorgänger als Uranoxydul erkannt hatte.

Indessen ging Péligot[8]) bei der Wahl des Atomgewichts des Urans aus den experimentell bestimmten Äquivalentwerten auf dem von Berzelius und Arfvedson beschrittenen richtigen Wege nicht weiter. Eine gewisse Ähnlichkeit des metallischen Urans mit dem Eisen und der verschiedenen Uranoxyde mit den entsprechenden Eisenoxyden veranlaßte ihn, den Uranoxyden eine analoge Zusammensetzung wie den Eisenoxyden zu geben. Das Uranoxyd sollte demnach die gleiche atomistische Zusammensetzung wie das Ferrioxyd haben, das Uranoxydul dem Ferrooxyd und das Uranoxyduloxyd dem Eisenoxyduloxyd entsprechen. Daher wählte Péligot[8]) für das Uran ein Atomgewicht von der Größe 120, halb so groß wie das heute angenommene.

Obwohl gegen diese nicht ausreichend begründete Wahl des Atomgewichts des U sich einige Bedenken hätten erheben lassen, blieb sie doch bis zum Jahre 1871 unangefochten. Als jedoch Mendelejew[17]) in diesem Jahre das periodische System der chemischen Elemente begründete, konnte er das Uran mit dem Atomgewichte 120 darin nicht unterbringen, da die Plätze zwischen Ag = 108 und J = 127 sämtlich besetzt waren. Er schrieb daher dem Uran das doppelte des bis dahin angenommenen Atomgewichts zu, und mit U = 240 paßte es ausgezeichnet in das natürliche System hinein. Sein hohes spezifisches Gewicht von 18,4, die schwierige Reduktion seines Oxyduls, die Existenz flüchtiger Chloride berechtigten Mendelejew dazu, das Uran in die sechste Gruppe zu stellen und es so als letztes Glied der Cr-, Mo-, W-Familie zu betrachten, wo es nun als das Element mit dem höchsten Atomgewichte an passender Stelle steht. An der Richtigkeit dieser Wahl des Atomgewichts U = etwa 240 ist seitdem kein Zweifel mehr erhoben worden. Sämtliche

chemischen und physikalischen Eigenschaften sind mit diesem Atomgewicht in bester Übereinstimmung.

a) Molekulargewichte. Die Mendelejewsche Wahl U = 240 konnte Zimmermann[18]) bestätigen, als er die Molekulargewichte des UCl_4 und des UBr_4 bestimmte. Beim Urantetrabromid erhielt er aus sechs gut übereinstimmenden Dampfdichtebestimmungen nach dem Verfahren von V. Meyer den Wert 562, während sich mit U = 240 der Wert 560 berechnet. Für das Urantetrachlorid UCl_4 ergab sich aus vier Versuchen das Molekulargewicht 384 (theoretisch 382). Auch eine Molekulargewichtsbestimmung des in Wismutchlorid gelösten Urantetrachlorids von Rügheimer[26]) können wir zur Bestätigung heranziehen. Er fand nach der Siedemethode den Wert $UCl_4 = 373$, während wir mit U = 240 den Wert 382 berechnen. Schließlich sei noch eine Dampfdichtebestimmung von Ruff und Heinzelmann[25]) erwähnt, welche das Molekulargewicht des Uranhexafluorids bei 448° nach V. Meyer bestimmten und in zwei Versuchen die Werte 327 und 338 fanden, während sich für UF_6 mit U = 240 der Wert 354 berechnet.

Sämtliche Molekulargewichtsbestimmungen sprechen eindeutig dafür, daß die von Mendelejew getroffene Wahl des Atomgewichts des Urans richtig ist.

b) Regel von Dulong und Petit. Zur Sicherstellung der Mendelejewschen Entscheidung hat Zimmermann[18]) außer den eben erwähnten Molekulargewichten auch die spezifische Wärme des metallischen Urans gemessen. Er findet mit Blümcke[19]) zusammen dafür zwischen 0° und 100° den Wert 0,02765. (Einen von Dewar[30]) bei 50° absol. gefundenen Wert von 0,0138 müssen wir beiseite lassen, da die Regel von Dulong und Petit nur bei höheren Temperaturen zutrifft.) Mittels des Wertes 6,4 für die Atomwärme ergibt sich dann das Atomgewicht des Urans zu 6,4 : 0,02765 = 232 in sehr befriedigender Übereinstimmung mit der angenommenen Atomgröße 240.

c) Isomorphie. Über Isomorphie der Uranverbindungen mit den entsprechenden Verbindungen anderer Metalle, insbesondere des Chroms, Molybdäns und Wolframs ist bisher nichts bekannt geworden.

d) Faradaysches Gesetz. Auch über das elektrochemische Verhalten des Urans wissen wir bisher nur wenig. Sborgi[31]) löste metallisches Uran, das allerdings 7 bis 8 Proz. C enthielt, anodisch in Schwefelsäure und Sulfaten, Salpetersäure und Nitraten, Salzsäure und Chloriden auf und stellte fest, daß es vierwertig in Lösung geht, entsprechend den Uranoxydulsalzen mit U = 240.

e) Periodisches System. Daß die Stellung des Urans mit U = 240, in der sechsten Gruppe des natürlichen Systems die einzig mögliche und allen Eigenschaften dieses Metalles allein entsprechende ist, hat Mendelejew[17]) eingehend gezeigt. Außer den schon oben dargelegten Gründen für diese Einordnung des U spricht noch der saure Charakter des UO_3 und dessen große chemische Ähnlichkeit mit den entsprechenden Oxyden CrO_3, MoO_3 und WO_3 dafür, ferner die regelmäßige Zunahme des spezifischen Volumens der Elemente dieser Reihe und die Bildung von polysauren Salzen, die, wie z. B. $Na_2U_2O_7$, dem $Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Mo_2O_7$ und $Na_2W_2O_7$ an die Seite zu setzen sind.

Als letzter und sehr gewichtiger Beweis für die richtige Stellung des Urans im periodischen System und damit auch für die Richtigkeit der Atomgewichtsgröße U = 240 sei schließlich die Ordnungszahl dieses Elementes

erwähnt, die sich auf Grund der Hochfrequenzspektren zu 92 ergeben hat. Damit ist aber das Uran das letzte aller bekannten chemischen Elemente im periodischen System und muß hinter dem Thorium mit der Ordnungszahl 90 stehen, während in der Lücke zwischen beiden Protactinium und Brevium ihren Platz finden.

Aus allen diesen miteinander gut übereinstimmenden Gründen kann heute nicht mehr daran gezweifelt werden, daß dem Uran ein Atomgewicht zukommt, das in der Nähe von 240 liegt.

2. Bestimmung des Atomgewichts.

Von den verschiedenen Verfahren, das Gewichtsverhältnis des U:O festzulegen, ist zweifellos die Überführung der verschiedenen Uranoxyde ineinander das einfachste und experimentell am sichersten durchzuführen. Indessen sind die hierbei zu beobachtenden Gewichtsänderungen so klein — sie liegen zwischen 3,77 und 5,88 Proz. der angewendeten Substanzmengen —, daß ein Fehler, der sich bei der Bestimmung dieser Gewichtsdifferenz einschleicht, sich in vielfach vergrößertem Maßstabe im Atomgewichte des Urans wiederfindet. Bei den meisten anderen angewendeten Bestimmungsverfahren ist das große Atomgewicht des U gegenüber den anderen Bestandteilen der untersuchten Verbindungen in bezug auf den Einfluß der Versuchsfehler nicht so schwerwiegend wie bei den Oxyden, dafür sind diese Verfahren aber desto verwickelter und ermöglichen das Auftreten neuer Versuchsfehler. Eine wirklich allen Ansprüchen genügende Analysenmethode für die Atomgewichtsbestimmung des Urans liegt bisher noch nicht vor.

Die älteren Untersuchungen besitzen nur noch historisches Interesse und sollen wegen ihrer Ungenauigkeit daher nur kurz erwähnt werden.

1. Im Jahre 1822 reduzierte Arfvedson[4]), ein Mitarbeiter von Berzelius, 1,187 g U_3O_8 im Wasserstoffstrom zu UO_2 und stellte einen Sauerstoffverlust von 0,042 g fest. Bei einem zweiten Versuche verloren 1,468 g U_3O_8 0,052 g O_2. Daraus berechnen sich die Atomgewichte U = 259 und 258. Aus zwei Oxydationsversuchen, bei denen 0,636 und 1,006 g UO_2 beim Erhitzen im Sauerstoffstrom 0,0235 und 0,0375 g O_2 unter Bildung von U_3O_8 aufnahmen, ergaben sich die Werte U = 257 und 254.

Eine Reihe von Versuchen, die Berzelius[7]) zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und der Sättigungskapazität des UO_3 anstellte, kann nicht als gelungen bezeichnet werden und ist daher für unsere Zwecke unbrauchbar.

2. Bei seinen schönen Untersuchungen über das Uran und seine Verbindungen hat Péligot[8]) auch das Atomgewicht dieses Metalles zu bestimmen versucht. Im Jahre 1841 verbrannte er Uranylacetat nach der Methode von Dumas und Stas, die aber für Atomgewichtsbestimmungen durchaus ungeeignet ist. Außerdem bestimmte er im Urantetrachlorid den Chlorgehalt in Form von AgCl und den Urangehalt in Form von Uranoxyden. Indessen können diese Bestimmungen nur als Vorversuche betrachtet werden. Die Ergebnisse schwanken stark.

3. In demselben Jahre fügte Marchand[9]), der die Veröffentlichung Péligots ins Deutsche übersetzt hatte, die Ergebnisse von zwei eigenen Versuchen hinzu. Er hatte das Uranoxyduloxyd durch Reduktion im H_2-Strom in das Oxydul und dieses dann zur Kontrolle wieder durch Oxydation in U_3O_8 verwandelt. Der Kontrollversuch zeigt aber, daß die Ausführung nicht ganz geglückt ist.

4. Ebensowenig brauchbar wie diese Versuche sind diejenigen von Rammelsberg[10, 13]) aus den Jahren 1842, 1843 und 1845. Er hat eine größere Anzahl von Verfahren durchprobiert, ohne aber ein zufriedenstellendes finden zu können. Er analysierte Urantetrachlorid, synthetisierte Uranylsulfat aus UO_2, verglühte Natrium- und Barium-Uranylacetat, stellte Magnesiumuranat aus UO_2 dar und führte schließlich UO_2 in U_3O_8 über. Seine Ergebnisse weichen aber so stark voneinander ab, daß sie hier nicht näher erörtert zu werden brauchen.

5. Zur selben Zeit wie Péligot beschäftigte sich auch Ebelmen[11]) mit dem Atomgewichte des Urans, brach aber seine Untersuchung mit Rücksicht auf Péligots[8]) Veröffentlichung ab. Ebelmen ging vom oxalsauren Uran aus, in dessen Reinheit aber erhebliche Zweifel zu setzen sind, da es sich, wie Péligot zeigte, nur schwierig von überschüssiger Oxalsäure befreien läßt. Er trocknete sein Salz bei 100°, wodurch es aber in keiner Weise vollständig wasserfrei wird, wie die Untersuchungen von Richards und anderen gezeigt haben. Das Uranoxalat wurde dann im H_2-Strom erhitzt und der aus UO_2 bestehende Rückstand als solcher oder nach seiner Oxydation im O_2-Strom als U_3O_8 gewogen. Ebelmen führte seine Wägungen auf den luftleeren Raum zurück und setzte die Dichte des $UO_2 = 10{,}15$, die des $U_3O_8 = 7{,}31$ und die des oxalsauren Urans $= 2{,}98$. In acht Versuchen ergaben 88,9810 g $UO_2(C_2O_4)\cdot H_2O$ 63,8727 g UO_2. Daraus berechnet sich mit $C = 12{,}005$ und $H = 1{,}008$ das Atomgewicht **U = 238.**

Bei der Oxydation von fünf Versuchen dieser Reihe ergaben 44,4633 g UO_2 46,2042 g U_3O_8, woraus folgt **U = 240.**

6. Im Jahre 1843 veröffentlichte Wertheim[12]), ein Schüler Mitscherlichs, einige Versuche. Er hat die Essigsäure im Uranylacetat durch Fällung mit Baryterde und das Uran durch Fällung mit Ammoniak bestimmt. Die Ergebnisse sind wertlos. Ferner ging er vom Uranyl-Natriumacetat aus, das er durch Glühen in Natriumuranat verwandelte. Wie Zimmermann[20]) später zeigen konnte, ist die Darstellung eines reinen Natrium-Uranylacetats sehr schwierig, und dementsprechend schwanken auch die drei Versuchsergebnisse Wertheims ganz erheblich. Beim Glühen von 4,01975 g $UO_2(CH_3COO)_2\cdot CH_3COONa$ erhielt er 2,71445 g $Na_2U_2O_7$, woraus sich berechnet **U = 240.**

7. Im Jahre 1846 veröffentlichte Péligot[15, 16]) eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans, welche einen erheblichen Fortschritt bedeutet, da er verschiedene Fehlerquellen auffand und auszumerzen bestrebt war. Er analysierte das essig- und das oxalsaure Uran, die er beide in sorgfältigster Weise dargestellt und durch vielfaches Umkristallisieren gereinigt hatte. Péligot konnte zeigen, daß das Uranoxalat große Neigung hat, zusammen mit freier Oxalsäure auszukristallisieren und daß daher Ebelmens Versuche nicht ganz einwandfrei waren. Péligot unterwarf beide Salze der Verbrennung, also einem Verfahren, das für Atomgewichtsbestimmungen durchaus unzureichend ist. Vor allem ist zu bemängeln, daß sehr leicht unverbrannte Kohlenstoffteilchen zurückbleiben. Péligots Werte zeigen daher auch unter sich große Abweichungen. Beim Oxalat, bei dem er das Verhältnis des bei der Verbrennung auftretenden CO_2 zum zurückbleibenden U_3O_8 bestimmte und so eine störende Verunreinigung des Salzes durch Spuren von Feuchtigkeit unschädlich machte, führte er 15 Versuche durch, von denen aber die ersten wegen ungenügender Reinheit des Ausgangs-

materials nicht in Betracht kommen. Bei den letzten sechs Verbrennungen ergaben die verbrannten Mengen $UO_2(C_2O_4)$ zusammen 8,174 g CO_2, während 26,260 g U_3O_8 zurückblieben. Daraus berechnet sich mit C = 12,005 das Atomgewicht des Urans zu **U = 240.**

Bei der Verbrennung des Acetats ging Péligot von bekannten Mengen aus und wog das zurückbleibende U_3O_8. Die Ergebnisse dieser sieben Versuche stimmen unter sich noch weniger überein als die vorhergehenden und weichen bis zu 0,63 Proz. voneinander ab. Sie können daher beiseite gelassen werden.

8. Nachdem sich dann fast 40 Jahre lang niemand mehr mit dem Atomgewicht des Urans beschäftigt hatte, wurde im Jahre 1886 aus dem Nachlasse Zimmermanns[20]) eine nicht ganz vollständig durchgeführte Untersuchung zu diesem Problem herausgegeben, die sich von den vorhergehenden durch große Sorgfalt und eingehende Vorarbeiten auszeichnet. Zimmermann hält die Bestimmung des Verhältnisses $UO_2 : U_3O_8$ für am besten geeignet. Daneben verwendet er aber noch das Natrium-Uranylacetat, das er durch Erhitzen in Natriumuranat überführt, wie es schon Wertheim versucht hatte.

Das Uranoxydul wurde über die Peruransäure, über das Oxalat, das Nitrat und mit Hilfe von HgO dargestellt und durch Glühen über dem Gebläse von seinen pyrophorischen Eigenschaften befreit, worauf es im CO_2-Strom abgekühlt wurde. Gewogene Mengen dieses UO_2 wurden durch Erhitzen im O_2-Strom über dem Bunsenbrenner in U_3O_8 übergeführt. Eine mögliche Fehlerquelle bei diesem sonst sehr einfachen und sicheren Verfahren liegt darin, daß das UO_2 vielleicht nicht vollständig oxydiert wird. Das entstehende Oxyduloxyd hat ein erheblich größeres Volumen als das Oxyd und schützt so die darunter liegenden Teilchen vor der weiteren Oxydation. Ist aber auch nur ein sehr kleiner Teil des UO_2 nicht umgewandelt, so muß das Atomgewicht des U zu groß gefunden werden. Zimmermann setzte die Dichte des UO_2 gleich 10,15 und die des U_3O_8 gleich 7,31. Mit diesen Zahlen rechnete er seine Gewichte auch auf den luftleeren Raum um. Es ergaben:

		$U_3O_8 : 3UO_2 =$
8,9363 g UO_2	9,2872 g U_3O_8	1,03927
7,9659 „ „	8,2789 „ „	1,03929
12,4385 „ „	12,9270 „ „	1,03927
12,8855 „ „	13,3913 „ „	1,03925
5,7089 „ „	5,9331 „ „	1,03927
9,6270 „ „	10,0051 „ „	1,03928
13,1855 „ „	13,7036 „ „	1,03929
9,9973 „ „	10,3901 „ „	1,03929
15,8996 „ „	16,5242 „ „	1,03928
7,4326 „ „	7,7245 „ „	1,03927
		Mittel 1,039276

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Versuchen ist gut und der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes $\pm$ 0,000003. Den fünften Versuch hat Zimmermann dadurch zu kontrollieren versucht, daß er das erhaltene U_3O_8 durch Reduktion im H_2-Strom wieder in UO_2 verwandelte, wobei er das ursprüngliche Gewicht fast genau zurückerhielt. Damit ist aber nicht

bewiesen, daß das UO_2 vollständig in U_3O_8 verwandelt worden, sondern nur, daß keine Substanz verloren gegangen ist. Aus dem Verhältnisse $UO_2 : U_3O_8$ ergibt sich **U = 239,6.**

Aus den oben dargelegten Gründen müssen wir diesen Wert als etwas zu hoch betrachten.

9. Bei der Verbrennung des Natrium-Uranylacetats stellte Zimmermann fest, daß leicht kleine Kohleteilchen unverbrannt zurückbleiben. Eine andere Fehlerquelle ist der mögliche Feuchtigkeitsgehalt des Ausgangsstoffes. Diese beiden Umstände sind bei der Bewertung des Verfahrens zu beachten. Es ergaben:

a		b		a : b
4,272984 g	$UO_2(CH_3COO)_3Na$	2,886696 g	$Na_2U_2O_7$	1,48024
5,272094 „	„	3,550770 „	„	1,48061
2,912283 „	„	1,967428 „	„	1,48025
3,181571 „	„	2,149309 „	„	1,48028
			Mittel	1,480345

Mit C = 12,005, H = 1,008 und Na = 22,997 berechnet sich daraus **U = 240,2.**

Die Zuverlässigkeit dieses Wertes ist bei weitem geringer als die des vorhergehenden. Unverständlich ist es, aus welchem Grunde Zimmermann seine Wägungen in dieser Reihe auf sechs Stellen nach dem Komma angibt, während er sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe mit vier Stellen zufrieden gibt.

10. Eine Atomgewichtsbestimmung von geringem Wert, die weit hinter Zimmermanns Messungen zurücksteht, hat im Jahre 1901 Aloy[21]) geliefert. Das von ihm benutzte Verfahren entspricht in keiner Weise den Anforderungen, die man heute an derartige Untersuchungen stellen kann und muß. Aloy bestimmt im Urannitrat, das sich leicht rein darstellen läßt, den Stickstoffgehalt nach Dumas. Wie Richards aber gezeigt hat, enthält dieses Verfahren recht erhebliche Fehlerquellen, die Aloy in keiner Weise berücksichtigt hat, vor allem die Occlusion des Stickstoffs und der Stickoxyde durch das zurückbleibende Uranoxyd. Die von Aloy gemessenen Stickstoffmengen sind daher zweifellos zu klein. Das nach dem Erhitzen des Nitrats zurückbleibende U_3O_8 wurde im H_2-Strom zu UO_2 reduziert, sodaß das Verhältnis $N_2 : UO_2$ bestimmt werden konnte. Leider gibt Aloy nur die N_2-Volumina an, nicht aber die gewogenen UO_2-Mengen. Nur bei dem ersten Versuche findet man auf 15,25 ccm N_2 = 0,0176 g N_2 0,169 g UO_2, woraus sich mit N = 14,008 berechnet U = 237. Von den übrigen sechs Messungen gibt Aloy nur die daraus berechneten Atomgewichte an.

11. Einen großen Fortschritt verdanken wir dann einer eingehenden Untersuchung von Richards und Merigold[22]) aus dem Jahre 1902. Nachdem sie verschiedene Verfahren durchgearbeitet und als ungenügend befunden hatten, wandten sie sich dem Urantetrabromid zu und bestimmten das darin enthaltene Brom als AgBr nach den Methoden, die sie mit so gutem Erfolge schon bei anderen Atomgewichtsbestimmungen benutzt hatten. Das UBr_4 wurde in der üblichen Weise durch Sublimation gereinigt, wobei die erforderlichen Vorkehrungen gegen die leichte Autoxydation des Bromids getroffen waren. Einen schwachen Punkt weist aber die Untersuchung von Richards und Merigold insofern auf, als das UBr_4 bei der Sublimation im Glasrohr

durch Natriumsalze verunreinigt wurde. Während aber diese Verunreinigung in anderen Fällen, z. B. bei der Atomgewichtsbestimmung des Co und des Ni, nachträglich genau bestimmt und in Rechnung gestellt werden konnte, war dies hier nur in umständlicher Weise möglich, sodaß hierin eine gewisse Unsicherheit liegt. Noch bedenklicher aber ist der Umstand, daß sich das UBr_4 bei der hohen Sublimationstemperatur mit den Gefäßmaterialien unter Bildung von UO_2Br_2 umsetzt und daß für diese Verunreinigung überhaupt keine Korrektur möglich ist. Hat sich aber etwas UO_2Br_2 gebildet, so muß das gefundene Atomgewicht des U zu groß ausfallen. Die Werte von Richards und Merigold sind daher als obere Grenzwerte aufzufassen. Nach Anbringung der Korrekturen wegen der verunreinigenden Na-Salze und nach Umrechnung auf den luftleeren Raum ergaben in einer vorläufigen Versuchsreihe:

		$UBr_4 : 4\,AgBr =$
2,2058 g UBr_4	2,9699 g AgBr	0,74272
1,4418 „ „	1,9401 „ „	0,74316
1,4050 „ „	1,8910 „ „	0,74299
1,1749 „ „	1,5818 „ „	0,74276
		Mittel 0,742908

Die größte Abweichung dieser Reihe beträgt 0,06 Proz., und es berechnet sich mit Ag = 107,880 und Br = 79,916 **U = 238,4.**

Bei einer zweiten, endgültigen Versuchsreihe, bei der das Brom ebenfalls als AgBr gefällt und gewogen wurde, ergaben:

		$UBr_4 : 4\,AgBr =$
1,7999 g UBr_4	2,4226 g AgBr	0,74296
1,0662 „ „	1,4352 „ „	0,74290
1,8551 „ „	2,4967 „ „	0,74302
		Mittel 0,742960

Die Übereinstimmung ist hier noch besser, und die größte Abweichung beträgt nur 0,016 Proz., allerdings bei nur drei Versuchen. Hieraus berechnet sich **U = 238,4.**

In einer dritten Versuchsreihe wurde das Verhältnis der Brommenge zur verbrauchten Silbermenge bestimmt, indem von einer bekannten Menge reinen Silbers ausgegangen wurde, das in Form von Silbernitrat zur Fällung benutzt wurde. Indem Richards und Merigold die ausgefällte AgBr-Menge abfiltrierten und zur Wägung brachten, erhielten sie die in der vorhergehenden Reihe besprochenen Werte für das Verhältnis $UBr_4 : AgBr$. Es verbrauchten:

		$UBr_4 : 4\,Ag =$
1,7999 g UBr_4	1,3918 g Ag	1,29322
1,0662 „ „	0,8245 „ „	1,29315
1,8551 „ „	1,4342 „ „	1,29347
		Mittel 1,293280

Die größte Abweichung beträgt 0,025 Proz., und es berechnet sich mit Ag = 107,880 und Br = 79,916 **U = 238,4.**

Obwohl die drei Versuchsreihen in ihren Ergebnissen sehr gut übereinstimmen, geht ihre Sicherheit nicht über die erste Stelle nach dem Komma

hinaus. Wahrscheinlich sind die Werte etwas zu hoch, da das Uranbromid durch Spuren von Oxybromid verunreinigt war. Richards und Merigold betrachten ihre Ergebnisse noch nicht als endgültig, sondern wollen durch ihre Untersuchung nur den besten Weg zur Bestimmung des Atomgewichts des Urans aufweisen. Immerhin ist durch diese sehr sorgfältige Untersuchung der Wert für das Uran bis auf die erste Stelle nach dem Komma sichergestellt, was bei dem hohen Atomgewichte des U schon eine recht beträchtliche Genauigkeit ist.

12. Der Vollständigkeit wegen müssen hier auch die Untersuchungen von Oechsner de Coninck[23, 24, 27]) erwähnt werden. Dieser Forscher unterwarf die Oxychloride und Oxybromide des Urans der Einwirkung des Wasserstoffs und der Hitze, wodurch Uranoxyde zurückbleiben. Aus den Gewichtsverhältnissen berechnete er dann das Molekulargewicht des Uranoxyduls UO_2. Seine Ergebnisse weichen voneinander zu sehr ab, als daß sie hier ernstlich in Betracht kommen könnten. Oechsner hat das Atomgewicht des Urans auch durch Zersetzung des Oxalats bestimmen wollen, das er unter Luftabschluß durch Erhitzen in UO_2 und CO_2 zerlegte. Die Mängel dieses Verfahrens sind von Péligot und von Richards und Merigold aufgedeckt worden, ohne daß sie Oechsner de Coninck beseitigt hätte. Als Mittel von sieben Versuchen erhält er **U = 238,4.**

13. Da das genaue Verfahren von Richards und Merigold sehr schwierig durchzuführen ist, hat sich Lebeau[29]) im Jahre 1912 nach einer einfacheren Methode umgesehen und glaubt eine solche in der Zersetzung des Nitrats gefunden zu haben. Lebeau[28]) hatte festgestellt, daß sich das Hexahydrat des Uranylnitrats im Vakuum über P_2O_5 bis auf $2H_2O$ entwässern läßt, die besonders fest sitzen und die er daher als Konstitutionswasser betrachtet, indem er dem Salze die Formel $U(OH)_4(NO_3)_2$ gibt. Nach wiederholt bestätigten experimentellen Erfahrungen ist aber eine vollständige Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur selbst über P_2O_5 nicht möglich, und Lebeaus Dihydrat hat daher neben den beiden Molekeln Konstitutionswasser noch Spuren adsorbierter Feuchtigkeit enthalten, wodurch das sich ergebende Atomgewicht des U etwas heraufgedrückt wird. Lebeau erhitzte in einem Porzellanrohr eine gewogene Menge Dihydrat im Platinschiffchen bei 1100° bis 1150° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz und wog das zurückbleibende UO_2. Das Verfahren ist zweifellos außerordentlich einfach. Es ergaben

		$U(OH)_4(NO_3)_2 : UO_2 =$
0,9657 g $U(OH)_4(NO_3)_2$	0,6067 g UO_2	1,59173
1,6038 „ „	1,0077 „ „	1,59155
1,8226 „ „	1,1451 „ „	1,59165
2,1934 „ „	1,3783 „ „	1,59138
2,7473 „ „	1,7262 „ „	1,59153
3,9402 „ „	2,4755 „ „	1,59168
		Mittel 1,591587

Die Übereinstimmung der sechs Werte ist sehr gut und geht bis auf 0,022 Proz., womit allerdings nichts über die Richtigkeit der Methode gesagt ist. Diese Übereinstimmung ist nur ein Beweis für die Gleichmäßigkeit des Ausgangsstoffes und für die Gleichmäßigkeit der Ausführung der Versuche. Aus dem Mittelwerte des Verhältnisses berechnet sich mit N = 14,008 und H = 1,008 **U = 238,5.**

Infolge der Feuchtigkeitsspuren des Dihydrats muß dieser Wert als etwas zu hoch betrachtet werden.

14. Von allen bisher besprochenen Verfahren hatte sich das von Richards und Merigold gewählte trotz der Schwierigkeit in der Durchführung als das beste und zuverlässigste erwiesen. Deshalb hat auch Hönigschmid[32]) im Jahre 1914 diese Methode der Fällung des UBr_4 durch $AgNO_3$ benutzt, hat aber den schwachen Punkt seiner Vorgänger — die Verunreinigung des UBr_4 durch NaBr und Oxybromid — dadurch ausgemerzt, daß er das Uranbromid in Quarzglas sublimierte. Um die Beständigkeit des Bromids kennen zu lernen, wurde ein Teil davon in einer Bromdampfatmosphäre, ein zweiter Teil in einer Stickstoffatmosphäre umsublimiert. Die Ergebnisse, die mit diesen beiden Präparaten erhalten wurden, weichen um ein Geringes voneinander ab und deuten darauf hin, daß im ersten Falle das Uranbromid eine Spur Brom adsorbiert hatte. Zweifellos ist das in der N_2-Atmosphäre umsublimierte UBr_4 hiervon frei, wenngleich hier bei der Sublimation ein minimaler Rückstand blieb, der vielleicht aus UBr_3 bestand und durch Dissoziation entstanden war. Ebenso wie Richards und Merigold bestimmt Hönigschmid das Verhältnis $UBr_4 : 4\,AgBr$ gravimetrisch, außerdem auch noch das Verhältnis $UBr_4 : 4\,Ag$ titrimetrisch. Das Uran stammte aus zwei verschiedenen Quellen (von Joachimsthaler Herkunft) und wurde durch häufiges Umkristallisieren als Nitrat, Oxalat, Kaliumuranoxalat usw. sorgfältigst gereinigt. Ein Unterschied zwischen den beiden Präparaten war im Endergebnis nicht festzustellen. Für die Umrechnung auf den luftleeren Raum wurde die Dichte des $UBr_4 = 4{,}84$ gesetzt, die des $AgBr = 6{,}473$ und die des $Ag = 10{,}49$. Das im Bromdampf umsublimierte Urantetrabromid ergab folgende Werte:

		$UBr_4 : 4\,AgBr =$
3,40006 g UBr_4	4,57930 g AgBr	0,742485
3,91408 „ „	5,27180 „ „	0,742456
4,52766 „ „	6,09791 „ „	0,742494
5,13497 „ „	6,91566 „ „	0,742514
3,73118 „ „	5,02536 „ „	0,742471
4,68978 „ „	6,31652 „ „	0,742463
3,28480 „ „	4,42400 „ „	0,742495
3,91067 „ „	5,26715 „ „	0,742464
		Mittel 0,7424803

Die größte Abweichung beträgt nur 0,0085 Proz., und der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes ist $\pm 0{,}0000047$. Mit $Ag = 107{,}880$ und $Br = 79{,}916$ ergibt sich **$U = 238{,}09$.**

Von demselben Bromid verbrauchten

		$UBr_4 : 4\,Ag =$
4,52766 g UBr_4	3,50286 g Ag	1,29256
5,13497 „ „	3,97256 „ „	1,29261
4,68978 „ „	3,62849 „ „	1,29249
3,28480 „ „	2,54131 „ „	1,29256
3,91067 „ „	3,02567 „ „	1,29250
4,16254 „ „	3,22038 „ „	1,29256
		Mittel 1,292547

mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}000011$. Daraus ergibt sich **$U = 238{,}11$.**

Das zweite, im N_2-Strom sublimierte und reinere Urantetrabromid ergab folgende Werte:

		$UBr_4 : 4AgBr =$
2,89549 g UBr_4	3,89900 g AgBr	0,742624
2,82823 „ „	3,80830 „ „	0,742649
3,95050 „ „	5,31979 „ „	0,742605
3,57277 „ „	4,81110 „ „	0,742610
3,91948 „ „	5,27803 „ „	0,742603
3,77074 „ „	5,07761 „ „	0,742621
4,31113 „ „	5,80562 „ „	0,742579
3,33326 „ „	4,48823 „ „	0,742665
5,14622 „ „	5,93002 „ „	0,742598
5,05193 „ „	6,80279 „ „	0,742626
5,33502 „ „	7,18387 „ „	0,742639
4,84910 „ „	6,52962 „ „	0,742631
5,24735 „ „	7,06581 „ „	0,742640
4,56095 „ „	6,14204 „ „	0,742579
		Mittel 0,7426192

$\pm$ 0,0000054. Daraus berechnet sich **U = 238,19.**

Ferner ergab dasselbe Uranbromid:

		$UBr_4 : 4Ag =$
3,91948 g UBr_4	3,03190 g Ag	1,29275
3,77074 „ „	2,91689 „ „	1,29273
4,31113 „ „	3,33505 „ „	1,29267
5,14622 „ „	3,98089 „ „	1,29273
5,05193 „ „	3,90789 „ „	1,29275
5,33502 „ „	4,12698 „ „	1,29272
4,84910 „ „	3,75106 „ „	1,29273
5,24735 „ „	4,05913 „ „	1,29273
4,56095 „ „	3,52825 „ „	1,29269
		Mittel 1,292722

Die Zahlen dieser Reihe sind von einer erstaunlichen Übereinstimmung. Der wahrscheinliche Fehler dieses Mittelwertes beträgt nur $\pm$ 0,000006. Es berechnet sich **U = 238,18.**

Sowohl die beiden Atomgewichtszahlen aus dem ersten Uranbromid wie auch die beiden aus dem zweiten Präparate stimmen unter sich ausgezeichnet überein. Daß die beiden ersten Werte um eine Zehntel-Einheit geringer sind als die beiden letzten, dürfte auf die oben besprochene Verunreinigung des ersten UBr_4 durch etwas Brom zurückzuführen sein. Der höhere Wert ist der zuverlässigere.

15. Die Zuverlässigkeit seiner Methode und seines Ergebnisses konnte Hönigschmid im Verein mit Horovitz[33]) zeigen, als sie im Jahre 1916 das Atomgewicht eines Urans bestimmten, das aus einer ganz anderen Quelle stammte und das, falls das Uran ein komplexes Gemisch war, zu anderen Zahlen hätte führen können. Das untersuchte Urantetrabromid stammte aus einem kristallisierten Uranerz von Morogoro in Deutsch-Ostafrika. Während das Uranpecherz der vorhergehenden Untersuchung in Joachimsthal in Böhmen gefunden war und ein geologisches Alter von ungefähr 250 Millionen

Jahren besaß, wird das Alter des Uranerzes von Morogoro auf 800 Millionen Jahre geschätzt. Bei diesem gewaltigen Zeitunterschiede lag auch die Möglichkeit vor, daß in den beiden Uranpräparaten Gemische von UI und UII in verschiedenen Verhältnissen vorhanden waren. Indessen sind die Ergebnisse dieser Untersuchung fast vollständig identisch mit den Werten der ersten Untersuchung Hönigschmids. Der Gang der Untersuchung war derselbe wie bei jener. Das im Bromstrom sublimierte UBr_4 ergab:

		$UBr_4 : 4AgBr =$
4,65837 g UBr_4	6,27409 g AgBr	0,742478
3,99404 „ „	5,37994 „ „	0,742395
4,59078 „ „	6,18353 „ „	0,742421
4,43275 „ „	5,97038 „ „	0,742457
		Mittel 0,7424378

Diese Verhältnisse weichen nur um 0,011 Proz. voneinander ab. Es berechnet sich **U = 238,05.**

Ferner ergab dasselbe Präparat:

		$UBr_4 : 4Ag =$
4,65837 g UBr_4	3,60418 g Ag	1,29249
3,99404 „ „	3,09028 „ „	1,29245
4,59078 „ „	3,55214 „ „	1,29240
4,43275 „ „	3,42969 „ „	1,29246
		Mittel 1,292450

Daraus berechnet sich **U = 238,06.**

Das im Stickstoffstrome umsublimierte Urantetrabromid ergab folgende beiden Reihen:

		$UBr_4 : 4AgBr =$
5,28043 g UBr_4	7,11092 g AgBr	0,742580
5,36124 „ „	7,22023 „ „	0,742530
5,90561 „ „	7,95237 „ „	0,742623
3,14043 „ „	4,22884 „ „	0,742623
4,40377 „ „	5,93036 „ „	0,742580
		Mittel 0,7425872

Der größte Unterschied beträgt 0,013 Proz. **U = 238,16.**

		$UBr_4 : 4Ag =$
5,28043 g UBr_4	4,08466 g Ag	1,29275
5,36124 „ „	4,14755 „ „	1,29263
5,90561 „ „	4,56818 „ „	1,29277
3,14043 „ „	2,42929 „ „	1,29273
4,40377 „ „	3,40682 „ „	1,29263
		Mittel 1,292702

Der größte Unterschied beträgt 0,010 Proz. **U = 238,17.**

Auch hier beobachten wir wie vorhin, daß sich aus dem im Bromstrom sublimierten Bromid ein etwas kleineres Atomgewicht ergibt, als aus dem im N_2-Strom sublimierten. Der höhere Wert ist der vertrauenswürdigere.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Untersuchungen ist bewunderungswürdig. Der Unterschied zwischen den beiden Präparaten ist kleiner,

als er auf den ersten Anblick zu sein scheint. Denn bei dem hohen Atomgewichte des Urans entspricht der Unterschied von 0,1 Einheiten einem prozentischen Unterschiede von nur 0,04!

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	U =
Arfvedson	1824	$U_3O_8 : 3UO_2$	257
Ebelmen	1842	$UO_2(C_2O_4) \cdot H_2O : UO_2$	238
		$3UO_2 : U_3O_8$	240
Wertheim	1846	$NaUO_2(C_2H_3O_2)_3 : Na_2U_2O_7$	240
Péligot	1846	$CO_2 : U_3O_8$	240
Zimmermann	1886	$3UO_2 : U_3O_8$	239,6
		$NaUO_2(C_2H_3O_2)_3 : Na_2U_2O_7$	240,2
Richards u. Merigold	1902	$UBr_4 : 4AgBr$	238,4
		$UBr_4 : 4Ag$	238,4
Oechsner de Coninck	1912	$CO_2 : UO_2$	238,4
Lebeau	1912	$U(OH)_4(NO_3)_2 : UO_2$	238,5
Hönigschmid	1914	$UBr_4 : 4AgBr$	238,09
		$UBr_4 : 4Ag$	238,11
		$UBr_4 : 4AgBr$	238,19
		$UBr_4 : 4Ag$	238,18
Hönigschmid u. Horovitz	1916	$UBr_4 : 4AgBr$	238,05
		$UBr_4 : 4Ag$	238,06
		$UBr_4 : 4AgBr$	238,16
		$UBr_4 : 4Ag$	238,17

Zusammenfassung.

Den endgültigen Wert für das Atomgewicht des Urans können wir nur aus den Ergebnissen von Hönigschmid und von diesem und Horovitz, und zwar jeweils aus den letzten beiden Versuchsreihen ableiten, da nur diese nach den vorstehenden Darlegungen für unsere Zwecke genügend einwandfrei sind. Der wahre Wert scheint dicht unter 238,20 zu liegen und wir setzen

U = 238,2

mit einer Unsicherheit, die höchstens eine Einheit der ersten Dezimalstelle nach dem Komma beträgt.

Über die Beziehung des Atomgewichts des Urans zu dem des Radiums herrscht trotz der letzten genauen Bestimmungen noch eine gewisse Unsicherheit, da der Unterschied beider, 238,2—226,0 = 12,2, erheblich größer ist, als man nach der Abstoßung von drei α-Teilchen erwarten sollte, nämlich als das dreifache Atomgewicht des Heliums = 12,0.

Literatur.

1) M. H. Klaproth, Crells Ann. 1789, Bd. 2, S. 387; Beiträge zur chem. Kenntnis der Mineralkörper **2**, 197.

2) Schönberg, Schweigg. Journ. **15**, 284; De conjunctione chemica eiusque rationibus, Upsaliae 1813.

3) J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **22**, 336 (1818).

4) J. A. Arfvedson, K. Vet. Akad. Handl. 1822, II, 404; Pogg. Ann. **1**, 245 (1824).

5) J. J. Berzelius, Jahresbericht **3**, 120 (1824).

6) J. A. Arfvedson, Schweigg. Journ. **44**, 8 (1825).
7) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 359 (1825).
8) E. Péligot, Compt. rend. **12**, 735 (1841); Ann. chim. phys. [3] **5**, 12 (1841); J. prakt. Chem. **23**, 404 (1841).
9) Marchand, J. prakt. Chem. **23**, 497 (1841).
10) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 318 (1842); **56**, 125 (1842); **59**, 9 (1843).
11) Ebelmen, J. prakt. Chem. **27**, 385 (1842).
12) J. Wertheim, J. prakt. Chem. **29**, 209 (1843).
13) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. **66**, 91 (1845).
14) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. (deutsche Ausgabe), Bd. II, S. 773 (1844); III, S. 1211 (1845).
15) E. Péligot, Compt. rend. **22**, 487 (1846); J. prakt. Chem. **38**, 112 (1846).
16) E. Péligot, Ann. chim. phys. [3] **20**, 329 (1847).
17) D. Mendelejew, Lieb. Ann., Suppl. **8**, 178 (1872).
18) Cl. Zimmermann, Lieb. Ann. **216**, 1 (1882); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 847 (1882).
19) Blümcke, Wied. Ann. **23**, 173 (1885); **24**, 263 (1885).
20) Cl. Zimmermann, Lieb. Ann. **232**, 272 (1886).
21) J. Aloy, Ann. chim. phys. [7] **24**, 418 (1901); Compt. rend. **132**, 551 (1901).
22) Th. W. Richards u. B. S. Merigold, Z. anorg. Chem. **31**, 235 (1902); Proc. Amer. Acad. **37**, 395 (1902).
23) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belge 1907, S. 1041.
24) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belge 1908, S. 1477; Compt. rend. **152**, 711, 1179 (1908).
25) O. Ruff u. A. Heinzelmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 495 (1909); Z. anorg. Chem. **72**, 63 (1910).
26) L. Rügheimer, Lieb. Ann. **364**, 45 (1909).
27) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **155**, 1511 (1912).
28) P. Lebeau, Compt. rend. **154**, 1612, 1808 (1912).
29) P. Lebeau, Compt. rend. **155**, 163 (1912); Bull. Soc. Chim. [4] **11**, 488 (1912).
30) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London A **89**, 158 (1913).
31) U. Sborgi, Z. Elektroch. **19**, 115 (1913).
32) O. Hönigschmid, Z. Elektroch. **20**, 452 (1914); Wien. Monatsh. **36**, 355 (1915).
33) O. Hönigschmid u. St. Horovitz, Wien. Monatsh. **37**, 185 (1916).

Abgeschlossen im April 1920.

Julius Meyer.

Uran.

Geschichtliches. Pechblende oder richtiger Uranpecherz, das Haupt-Uranmineral, wurde in ältester Zeit als ein Zinkerz, von Werner als Eisenerz angesehen, von anderen als wolframhaltig betrachtet (wegen seiner Schwere). Klaproth[1]) (1789) ist der Entdecker des Elementes Uran, das seinen Namen nach dem 1781 von Herschel entdeckten Planeten Uranus erhielt. Durch Reduktion des „gelben Urankalkes", des jetzt Urantrioxyd (Uransäureanhydrid) genannten Oxyds oder Hydroxyds glaubte Klaproth das Metall isoliert zu haben, ein Irrtum, der auch in den späteren Arbeiten, unter denen besonders die von Richter[2]), Arfvedson[3]) und Berzelius[4]) zu nennen sind, keine Berichtigung fand, bis Péligot[5]) im Jahre 1841 nachwies, daß der bis dahin für metallisches Uran gehaltene Stoff Sauerstoff enthielt und in Wahrheit aus dem heute als Uranooxyd, UO_2, bezeichneten niederen Oxyde bestand. Ob es Péligot bereits gelungen ist, das Metall in reinem Zustande herzustellen, darf im Hinblick auf die bis in die neueste Zeit fortgesetzten Bemühungen, ein von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff freies Uranmetall zu gewinnen, bezweifelt werden (vgl. S. 894).

Vorkommen. Das Uran gehört zu den selteneren Elementen; es findet sich als wesentlicher Bestandteil nur in wenigen Mineralgruppen, meist zusammen mit Thorium und seltenen Erden als basischen und häufig mit Tantalsäure, Niobsäure, Titansäure, Phosphorsäure, Arsensäure und Vanadinsäure als sauren Bestandteilen. Das wichtigste Uranmineral ist das

Uranpecherz (Uranpechblende, Uraninit). Die Idealformel für dieses Mineral ist U_3O_8; man kann es als Urano-Uranat $U^{IV}(U^{VI}O_4)_2$ oder $UO_2 \cdot 2\,UO_3$ auffassen. Die natürlichen Vorkommen wechseln aber in ihrem Gehalt an vier- und sechswertigem Uran in weiten Grenzen. Außerdem sind stets kleine Mengen Thorium sowie die Elemente der Cerit- und Yttererden vorhanden; ferner Blei, Calcium, Eisen, Arsen, Wismut in kleinen Mengen. Der Gehalt an Uranoxyd, berechnet als U_3O_8, beträgt 80 bis 90 Proz. Als Gemengteil granitischer Gesteine finden sich nicht häufig Kristalle des regulären Systems. In frischem Zustande sind sie schwarz, von der Härte 5,5 und der Dichte 9 bis 9,7; veränderte Kristalle sind grau bis grünlich oder bräunlich. Fundorte sind hauptsächlich in Norwegen (Halbinsel Anneröd Elvestad), ferner in den Vereinigten Staaten (Connecticut, Nord-Carolina, Colorado). Sekundär findet sich Uranpecherz zunächst in den berühmten Erzlagerstätten des böhmischen und sächsischen Erzgebirges mit Silber-, Nickel-, Kobalt-, Wismut-, Arsen- und Zinkerzen. Am bekanntesten sind die Lager von St. Joachimsthal (Böhmen) und von Johanngeorgenstadt, Marienberg, Freiberg, Schneeberg (Sachsen), ferner von Přibram (Böhmen). Die Minen von Joachimsthal wurden seit dem Jahre

1517 auf Silber, Wismut, Kobalt ausgebeutet. In neuerer Zeit wird dort durch die Regierung Uran, hauptsächlich zur Verarbeitung auf Radium, gewonnen[6]). Ähnliche, doch unbedeutendere Vorkommen finden sich in Cornwall, auch in den Vereinigten Staaten (Colorado)[7]). Ein sehr reines Pecherz ist das aus Deutsch-Ostafrika (Bezirk Morogoro), welches zum Teil unter Pseudomorphosenbildung in gelbes Carbonat (Rutherfordin) umgewandelt ist. Daneben kommt an gleicher Stelle ein Phosphorsäure enthaltendes Uranylsilicat vor[8]). Uran-Calcium-Carbonate sind der Uranothallit von Joachimsthal $2CaCO_3 \cdot U(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$ und der diesem nahe verwandte Liebigit, ferner der Voglit, der neben Calcium auch Kupfer enthält.

Gewisse Varietäten des Uranpecherzes sind durch besondere Namen ausgezeichnet; so der norwegische Bröggerit (Anneröd) und Cleveit (Arendal). Beide sind gekennzeichnet durch größere Beträge an Thorium und seltenen Erden.

Folgende Tabelle gewährt einen Überblick über die Zusammensetzung einiger Uranpecherzvorkommen:

	I	II	III	IV	V
Dichte	6,89	—	9,348	8,893	7,500
Proz. UO_3	22,33	45,4	14,00	30,63	41,71
„ UO_2	59,30 } 81,63	38,2 } 83,6	70,99 } 84,99	46,13 } 76,76	24,18 } 65,89
„ PbO	6,39	7,2	4,35	9,04	10,54
„ Bi_2O_3	0,75	—	—	—	—
„ CuO	0,17	—	—	—	—
„ Fe_2O_3	0,21	(FeO) 0,7	0,27	0,25	0,03
„ Al_2O_3	0,20	—	—	—	—
„ MnO	0,09	—	—	—	—
„ CaO	1,00	0,5	0,30	0,37	1,06
„ ZrO_2	—	—	} 6,52	0,06	} 13,42
„ ThO_2	—	0,4		6,00	
„ Selt. Erden	—	2,0	—	1,56	
„ Na_2O	0,31	—	0,15	Spur	0,23
„ SiO_2	0,50	—	0,20	0,22	0,90
„ P_2O_5	0,06	—	—	0,02	—
„ As_2O_5	2,34	—	—	—	—
„ V_2O_5 (Mo, W)O_3	0,75	—	—	—	—
„ SO_3	0,19	—	—	—	—
„ H_2O	3,17	0,8	0,68	0,74	1,23
„ He	Spur		0,38	0,17	?

I = Dichtes Pecherz von Johanngeorgenstadt. Analyse von W. F. Hillebrand bei F. W. Clarke, Mineral Analyses from the Lab. of the Unit. St. Geol. Survey. Bull. Nr. 220.
II = Pecherz von Deutsch-Ostafrika (Mbakanatal). Analyse von W. Marckwald.
III = Glänzende Kristalle von Branchville (Conn. U. S. A.) Analyse wie I.
IV = Bröggerit von Anneröd bei Moss (Norwegen). Analyse wie I.
V = Cleveit von Arendal (Norwegen). Analyse wie I.

Thorianit $ThO_2 \cdot UO_2$ ist anzusehen als isomorphe Mischung von Thorium- und Urandioxyd in verschiedenen Verhältnissen*). ThO_2 kommt in

*) Die Isomorphie von UO_2 und ThO_2 ist hauptsächlich durch synthetische Versuche gestützt. Troost und Ouvrard[10]) stellten künstlich ThO_2 in regulären Kristallen dar, ebenso erhielt Hillebrand[11]) UO_2 regulär oktaedrisch, sowie Mischungen beider

den verschiedenen Varietäten zu 60 bis 80 Proz., die Oxyde des Urans (UO_2, UO_3 oder U_3O_8) zu 10 bis 33 Proz. vor. Von anderen Bestandteilen sind Blei, Eisen und die seltenen Erden als wichtigste zu nennen. Das Mineral bildet kleine, schwarze Würfel von der Dichte etwa 9,5 und der Härte 7. Es wurde zuerst im Bett von Bächen und edelsteinführenden Sanden in Sabaragamuva und in den Südprovinzen von Ceylon gefunden, neuerdings auch in Transbaikal (Sibirien)[9]). Das Mineral löst sich, pulverisiert, leicht in Salpetersäure und in Schwefelsäure und gibt dabei hauptsächlich Helium ab. Die Analysen des Thorianits sind vollständig zusammengestellt von St. Tolloczko (im Handbuch der Mineralchemie von Doelter, Bd. III, S. 224). Die folgenden drei Analysen, von Ogawa[14]) ausgeführt, beziehen sich auf zwei verschiedene Varietäten, die eine unter I und II, die andere unter III. Bemerkenswert ist der ziemlich hohe Gehalt an Scandiumoxyd. Der Heliumgehalt wird in anderen Analysen zu 0,15 bis 0,39 Proz. angegeben.

	I	II	III
Dichte	9,245	9,229	9,073
Proz. U_3O_8	33,27	33,24	14,54
„ ThO_2	58,37	59,48	78,00
„ PbO	3,80	3,76	2,66
„ CuO	0,02	0,03	0,02
„ Al_2O_3	0,03	0,04	0,15
„ Fe_2O_3	1,83	0,79	1,54
„ $(Ce, La, Di)_2O_3$	1,05	0,91	1,41
„ Sc_2O_3	0,12	0,11	0,46
„ SiO_2	0,20	0,18	0,20
„ TiO_2	0,88	—	—
„ ZrO_2	0,15	0,09	0,09
„ Glühverlust	0,61	0,70	1,12

Carnotit, ein Kalium-Uranvanadat der wahrscheinlichen Zusammensetzung $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$[7, 15]), ist in neuerer Zeit für die Uran- und Radiumgewinnung in Amerika von größter Wichtigkeit geworden. Es kommt hauptsächlich in den Vereinigten Staaten in Colorado und Utah vor. Die reichsten Lager befinden sich in der Nachbarschaft von Paradox Valley (Colorado). Auch in Südaustralien sind neuerdings vielversprechende Lager gefunden worden[16]). Das Mineral kommt meist in Form pulvriger, aber kristallinischer, gelber Massen, mehr oder weniger verunreinigt, vor. Da es von den Beimengungen nur schwer zu trennen ist, steht obige Formel nicht mit Sicherheit fest. Dementsprechend schwankt der Uran- und der Vanadingehalt bei den verschiedenen Analysen sehr erheblich. (Zusammenstellung siehe bei H. Leitmeier im Handbuch der Mineralchemie von Doelter, Bd. III, S. 844.) Die reinsten Vorkommen haben aber eine der theoretischen Formel (K_2O = 10,37 Proz., UO_3 = 63,54 Proz., V_2O_5 = 20,12 Proz., H_2O = 5,95 Proz.) stark angenäherte Zusammensetzung.

Oxyde in fast allen Verhältnissen[12]). Auch die Sulfate $Th(SO_4)_2$ und $U(SO_4)_2$ sind nach Hillebrand u. Melville[13]) isomorph. Neuere Untersuchungen von Kobayashi[14]) scheinen zu erweisen, daß es zwei verschiedene Varietäten von Thorianit gibt, in denen die Oxyde von Th und U^{IV} in bestimmtem einfachen Molekularverhältnis zueinander stehen, nämlich $ThO_2 : UO_2 = 6 : 1$ und $2 : 1$. Vergleiche die Analysentabelle oben.

Autunit (Kalkuranit) $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, ein Uran-Calciumphosphat, kommt in Frankreich (Fundort Autun), vielfach in den Vereinigten Staaten, in Madagaskar, in Cornwall und Portugal vor, bildet hellgelbe, rhombische, tafelförmige Kristalle, oft glimmerartig, von der Dichte 3,5 bis 3,9 und der Härte 2 bis 2,5. Der Urangehalt beträgt 55 bis 62 Proz. UO_3. Ihm verwandt ist der Kupferuranit (Torbernit oder Chalkolith) $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, grüne, glimmerähnliche, tetragonale Kristalle von der Dichte 3,4 bis 3,6, der Härte 2 bis 2,5, mit 56 bis 60 Proz. UO_3; Fundorte sind hauptsächlich Cornwall, ferner die Uranpecherzlager in Sachsen und Böhmen; dann der Uranocircit (Bariumuranit) $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, äußerlich dem Autunit sehr ähnlich; schließlich die Arsenate: Uranospinit $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2$, Zeunerit $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2$ und Walpurgin, ein basisches Wismut-Uranylarsenat.

Kleine Mengen Uranoxyd — etwa 1 Proz. — finden sich stets im Thorit $Th(SiO_4)$; die uranreicheren Varietäten, die, wie der Thorit selbst, hauptsächlich in Arendal und Brevik vorkommen und durchschnittlich 9 Proz. UO_3 enthalten, werden Uranothorit genannt. Der Thorogummit mit 22 Proz. UO_2, 41 Proz. ThO_2 und 13 Proz. SiO_2 gehört unter die Zersetzungsprodukte des Uranothorits. Seine Formel wird von Hidden und Mac Intosh[17]) $UO_2 \cdot 3ThO_2 \cdot 3SiO_2 \cdot 6H_2O$ geschrieben.

Ein Calcium-Uransilicat ist der Uranophan, blaß honiggelbe Nadeln, nach Groth $CaU_2Si_2O_{11} \cdot 5H_2O$.

Außer diesen Mineralien ist als uranhaltig noch zu erwähnen die verwickelte Gruppe der Euxenite, Polykrase, Blomstrandine und Priorite, die ihrer chemischen Natur nach sämtlich Titan-Niobate und -Tantalate der Yttererden sind und sich nach Brögger[18]) chemisch durch die Verschiedenheit des Verhältnisses $(Nb, Ta)_2O_5 : TiO_2$ unterscheiden. Nach den vorliegenden Analysen enthalten die Euxenite und Polykrase sehr verschiedene Mengen Uran, etwa von 4 bis 16 Proz. UO_2, die Blomstrandine und Priorite scheinen ärmer an Uran zu sein. Hierher gehören auch die Wiikite aus Finnland[19]).

Schließlich ist noch das Vorkommen kleiner Mengen von Uran in einer bituminösen Kohle, „Kolm" genannt, erwähnenswert, die in Nerike und Wester-Götland in Schweden abgebaut wird. Ihre Asche enthält 1 bis 3 Proz. U_3O_8.

Die große Bedeutung, die die Uranmineralien in neuerer Zeit für die Erforschung und die industrielle Verwertung der Radioelemente gewonnen haben, hat in hohem Maße die Aufmerksamkeit auf ihr Vorkommen, ihre Zusammensetzung, ihre analytische Behandlung und ihre wirtschaftliche Bedeutung gelenkt. Von größeren zusammenfassenden Arbeiten sind auf diesem Gebiete zu nennen die Darstellungen von Baskerville[20]) und die von Szilard[21]) vom Jahre 1909. Außer auf die bereits erwähnte wichtige Monographie von Moore und Kishil[7])*), die für die Kenntnis der amerikanischen Vorkommen grundlegend ist, sei hier noch verwiesen auf die Abhandlungen von Henning**) und Henrich***).

Chemischer Charakter. Das Uranatom besitzt von allen Atomen die größte Masse; es bildet mit dem Atomgewicht 238,2 (Ordnungszahl 92)

*) Im 70. Bulletin des Bureau of Mines von 1913.

**) „Naturwissenschaften" 1914, S. 343 u. 490.

***) „Chemie und chemische Technologie radioaktiver Stoffe", Berlin 1918, S. 285 ff.

das Endglied des periodischen Systems, in dem es die Hauptgruppe der sechswertigen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram abschließt. Diese Stellung im System nimmt das Element seit Mendelejew ein. Das Äquivalent des Urans hatte sich aus den Untersuchungen von Péligot[5]), Ebelmen[22]) und Wertheim[23]) zu ungefähr 40 ergeben. Für das Atomgewicht wurde damals die Zahl 120 (O = 16) angenommen, also für das höchste Oxyd die Formel U_2O_3. Mendelejew wies dann auf die Unmöglichkeit eines dreiwertigen Urans und auf die Analogien mit den obengenannten Elementen hin, wonach die Oxyde des Urans die Formeln: UO_2 (Uranooxyd, Urandioxyd), $U_3O_8 = UO_2 \cdot 2UO_3$ (Urano-Uranioxyd), UO_3 (Uranioxyd, Urantrioxyd, Uransäureanhydrid) erhielten. Die Bestätigung dieser auf die Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems gegründeten Auffassung brachten die Arbeiten von Zimmermann[25]) über die Bestimmung der spezifischen Wärme des Metalls und die Bestimmung der Dampfdichten des Uranochlorids und -bromids, sowie neuerdings noch die Bestimmung der Dampfdichte des Uranhexafluorids durch Ruff[26]).

Eine besondere Bedeutung erhält das Uran im System der Elemente dadurch, daß es die Muttersubstanz einer radioaktiven Zerfallsreihe und der Ausgangspunkt für die Lehre von der Radioaktivität überhaupt gewesen ist*).

Das Uranmetall gehört mit dem spezifischen Gewicht 18,4 bis 18,6 zu den schwersten Metallen. Sein Schmelzpunkt von 1800° bis 1900°**) liegt jedoch wesentlich niedriger als der des Wolframs (etwa 3300°) und der des Molybdäns (etwa 2500°). Das Metall ist wegen seiner hohen Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff nur schwer in reinem Zustande darstellbar. Es ist ein unedles, Wasser zersetzendes Metall; über seine Stellung in der Spannungsreihe ist aber Genaueres nicht bekannt.

Über die Temperaturbeständigkeit der drei Hauptoxyde UO_2, U_3O_8 und UO_3 liegen abschließende Untersuchungen nicht vor. Das höchste Oxyd ist jedenfalls nur bei Temperaturen bis höchstens 300° beständig, gibt bei höherer Temperatur Sauerstoff ab und geht in das Urano-Uranioxyd über, das sich stets beim Glühen von Uranverbindungen bei mittlerer Temperatur (auf dem Brenner oder Gebläse) bildet***). Bei sehr hoher Temperatur oder durch geeignete Reduktionsmittel entsteht UO_2. Charakteristisch sowohl für die Oxyde wie für die Verbindungen des Urans überhaupt sind die ihnen eigentümlichen tiefen Färbungen sowie zum Teil auch interessante Fluoreszenzerscheinungen im festen Zustand und in Lösung.

Das Urantrioxyd läßt sich in bezug auf seinen amphoteren Charakter bis zu einem gewissen Grade mit dem Molybdän- und dem Wolframtrioxyd vergleichen. Es bildet mit starken Basen beständige Uranate, die sich entweder von der normalen Säure H_2UO_4 oder von einer Pyrouransäure $H_2U_2O_7$ ableiten; doch ist die Vielgestaltigkeit in der Bildung von Iso- und Heteropolysäuren, die in der Gruppe schon beim Chrom beginnt und die für Molybdän und Wolfram in so hohem Maße charakteristisch ist, bei dem stärker basischen Urantrioxyd nicht in so hohem Maße ausgeprägt. Die Verbin-

*) Die radioaktiven Eigenschaften des Urans und seiner Abkömmlinge, die heute ein festumgrenztes Sondergebiet im Rahmen der gesamten Radioaktivitätslehre bilden, werden hier nur gelegentlich berührt.

**) Der Schmelzpunkt ist bisher noch nicht genau bestimmt worden.

***) Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei dem Übergange $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$.

dungen des sechswertigen Urans sind im allgemeinen durch die sehr beständige Gruppe UO_2^{II} (Uranylgruppe) gekennzeichnet. Uranylchlorid UO_2Cl_2, Uranylsulfat $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ sind gut kristallisierende, leuchtend gelb gefärbte, nach Grün fluoreszierende Salze, die zahlreiche, schön kristallisierende und beständige Komplexe bilden. Besonders bemerkenswert ist die Beständigkeit von Komplexen mit Resten einbasischer Säuren, wie Salpetersäure und Essigsäure. In analytischer Beziehung wichtig ist die Fähigkeit des Uranylcarbonats mit Alkalicarbonaten leicht lösliche Komplexe zu bilden, mit deren Hilfe das Uran von anderen Elementen, wie denen der alkalischen Erden, dem Aluminium, dem Eisen und den seltenen Erden, mit Ausnahme des Zirkoniums und des Thoriums, getrennt werden kann. Die Uranylverbindungen können als beständige Zwischenprodukte des hydrolytischen Zerfalls von Salzen von U^{VI} betrachtet werden. Als einzigen Vertreter von Verbindungen, bei denen alle sechs Valenzen mit Säureresten abgesättigt sind, kennt man das Uranhexafluorid UF_6. Es ist, wie die entsprechenden Molybdän- und Wolframhexafluoride, durch leichte Flüchtigkeit, niedrigen Schmelzpunkt und große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet, schmilzt und siedet aber doch höher als die beiden anderen Fluoride:

	MoF_6	WF_6	UF_6
Schmelzpunkt:	17^0	$2{,}5^0$	$69{,}5^0$
Siedepunkt:	35^0	19^0	56^0

Das Uranooxyd (Urandioxyd) UO_2 tritt nur als Base auf. Die Verbindungen des vierwertigen Urans, die durch Reduktion der Uranylverbindungen entstehen, sind grün gefärbt; sie sind unbeständig und gehen durch freiwillige Oxydation leicht in Verbindungen der sechswertigen Stufe über. In den Uranoverbindungen zeigt das Uran eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Thorium, dem Endglied der vierten Gruppe des Systems*). Nach Hillebrand[11]) sind die Oxyde UO_2 und ThO_2 isomorph, ebenso[13]) die Sulfate $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ und $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Die Schwerlöslichkeit des Sulfats, die Fällbarkeit der Uranosalze mit Oxalsäure und Fluorwasserstoffsäure und die Bildung von komplexen Oxalaten erinnert an die analogen Reaktionen des Thoriums.

Außer den Verbindungen des sechs- und des vierwertigen Urans sind noch solche bekannt, in denen das Uran fünfwertig, dreiwertig und vielleicht auch zweiwertig auftritt. Am beständigsten ist unter ihnen das Uranpentachlorid UCl_5, das jedoch, wie die Versuche von Ruff und Heinzelmann[26]) überzeugend dartun, als eine Doppelverbindung $UCl_4 \cdot UCl_6$ anzusehen ist. Das Urantrichlorid UCl_3 ist sehr unbeständig. Seine purpurrote Lösung oxydiert sich schnell unter Wasserstoffentwicklung.

Eine besonders große Mannigfaltigkeit und Beständigkeit zeigt sich bei den Sulfiden, von denen US, U_2S_3, US_2 und UO_2S_2 bekannt sind; doch finden wir beim Uran nicht mehr die Fähigkeit zur Bildung löslicher Sulfosalze, die dem Molybdän und dem Wolfram in so hohem Maße eigen ist. Wohl aber zeigt sich auch beim Uran die in der ganzen Gruppe bestehende Neigung zur Bildung von „Persäuren" und „Persalzen", d. h. die ausgesprochene Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasserstoffperoxyd.

*) Das entsprechende Element in der fünften Gruppe ist das Protactinium, die Muttersubstanz des Actiniums.

Analytisches. Für die Erkennung des Urans kommen außer der charakteristischen Färbung der Uranylsalze (gelb) und der aus ihnen durch Reduktion entstehenden Uranosalze (grün) folgende Merkmale in Betracht:

1. Die Fällbarkeit des Uranylions mit Alkalien, Natriumcarbonat und Ammoniak durch Umwandlung in gelbe, amorphe Uranate $R_2U_2O_7$, die in Ammoniumcarbonat unter Bildung von komplexen Ammoniumdoppelcarbonaten löslich sind.

2. Die Fällbarkeit mit Natriumphosphat als Uranylphosphat $UO_2 \cdot HPO_4$ oder als Uranylammoniumphosphat $UO_2(NH_4)PO_4$ (bei Gegenwart von Ammoniumacetat).

3. Die Braunfärbung, die Ferrocyankalium in sehr verdünnten Uranyllösungen bewirkt; in konzentrierteren entsteht ein braunroter Niederschlag von Kalium-Uranylferrocyanid.

4. Die Fällung von braunem Uranylsulfid UO_2S durch Schwefelammonium. Durch längeres Erwärmen spaltet es Schwefel ab und geht in kristallinisches Urandioxyd UO_2 über. In Ammoniumcarbonat ist es löslich.

5. Durch Reduktionsmittel, wie Zink, Kupfer in saurer Lösung, langsamer durch Oxalsäure, sowie durch elektrolytische Reduktion gehen die gelben Lösungen der Uranylsalze in die grünen der Uranosalze über, die sich an der Luft schnell wieder oxydieren. Der Vorgang $UO_2^{\cdot\cdot} \rightarrow U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ wird durch Belichtung, besonders mit kurzwelliger Strahlung, stark beschleunigt.

6. Zur Prüfung auf trockenem Wege eignet sich die Phosphat- und die Boraxperle, die in der reduzierenden Flamme grün, in der oxydierenden gelb bis orange gefärbt ist.

7. Uranylsalze sowie auch Uranosalze geben in Lösung ein charakteristisches Absorptionsspektrum.

8. Als mikrochemische Reaktionen dienen die Bildung von Uranylnatriumacetat und von Uranylthalliumcarbonat.

Zur quantitativen Bestimmung des Urans in seinen Erzen und Verbindungen wird es entweder in U_3O_8 oder in UO_2 übergeführt und in dieser Form gewogen. Uranpecherz und Thorianit, Carnotit und Autunit, sowie ähnliche Mineralien, die keine Silicate, Titanate, Niobate und Tantalate enthalten, lösen sich in konzentrierter Salpetersäure. Andere, wie Euxenit, Samarskit müssen mit Natrium- oder Kaliumbisulfat aufgeschlossen werden. In beiden Fällen erhält man das Uran in der sechswertigen Form gelöst. Nach Entfernung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Verunreinigungen wird das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und die uranhaltige Lösung in eine Ammoniumcarbonatlösung eingegossen, aus der sich nach längerem Stehen die Carbonate der Erdalkalien, des Eisens und der seltenen Erden zum größten Teile abscheiden. Die Uranyllösung wird nun mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, bis alle Ammoniumsalze verflüchtigt sind, worauf man den Rückstand wieder löst, schwach ansäuert und nun den Rest der seltenen Erden, insbesondere das vorhandene Thorium, mit Oxalsäure fällt*). Besser ist es vielleicht, die seltenen Erden nach dem Vorschlage von Keetman[28]) vor der Behandlung mit Ammoniumcarbonat durch Fluorwasserstoffsäure auszufällen. Die Uranyllösung wird dann eingedampft, der Rück-

*) Es ist nicht empfehlenswert, die seltenen Erden vor der Scheidung mit Ammoniumcarbonat in ihrer Gesamtheit mit Oxalsäure zu entfernen, weil die komplexen Uranyloxalsäuren die Fällung der Oxalate behindern[27]).

stand zur Zersetzung der Oxalsäure geglüht und mit Salzsäure aufgenommen. Aus dieser Lösung kann nun das Uran entweder durch Zugabe eines leichten Überschusses von carbonatfreiem Ammoniak als Ammoniumuranat oder durch längeres Erwärmen mit möglichst frisch bereitetem Schwefelammonium als Uranylsulfid gefällt werden. In beiden Fällen wird der Niederschlag geglüht und als Urano-Uranioxyd U_3O_8 gewogen. Genauer noch ist dessen Überführung in Uranooxyd UO_2 durch Reduktion im Wasserstoffstrome[29]) *). Von anderen Verfahren ist noch zu erwähnen die Fällung mit Flußsäure nach vorhergehender Reduktion zu vierwertigem Uran (Giolitti[32])), ferner die Abscheidung als Natriumpyrouranat, die von Patera[33]) als Schnellmethode zur Prüfung von Uranerzen auf ihren Gehalt empfohlen wurde. Außerdem sind elektrolytische Methoden angegeben worden, die auf der anodischen Abscheidung von U_3O_8 aus essigsaurer Lösung beruhen[31, 34, 35, 36, 84]).

Sehr häufig wird das Uran maßanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmt nach der Methode von Belohoubek[37]), Zimmermann[38]), Hillebrand[39]). Zu diesem Zweck wird das sechswertige Uran mit Zink und Schwefelsäure zu vierwertigem reduziert und dieses nach der Gleichung

$$5\,U(SO_4)_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + H_2SO_4 + 5\,UO_2SO_4$$

titriert. Hillebrand hat dieses Verfahren besonders für die Bestimmung beider Oxydationsstufen in Uranerzen ausgearbeitet. Hierfür wird das Mineral in einem Einschmelzrohr mit verdünnter Schwefelsäure nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd auf 150° bis 175° erhitzt und dann der Gehalt der Lösung an U^{IV} durch Titration bestimmt, während man in einer anderen Probe den Gesamtgehalt an Uran gewichtsanalytisch bestimmt. Vgl. auch [31, 65]).

Verwickelter gestaltet sich die quantitative Analyse von vanadinsäure- und phosphorsäurehaltigen Mineralien, wie Carnotit und Autunit. Es sei hier nur verwiesen auf die erschöpfende Behandlung dieser Frage durch Moore und Kithil[7]).

Gewinnung von Uranverbindungen aus Pechblende. Für die Herstellung von Uranverbindungen aus reineren Erzen in kleinem Maßstabe ist im allgemeinen ein ähnlicher Gang einzuhalten wie bei der Analyse (S. 890) (Lösen mit Salpetersäure, Behandlung mit H_2S, Extraktion mit Ammoniumcarbonat, Behandlung mit Oxalsäure, Fällung des Urans mit Ammoniak oder Natronlauge). Für die Gewinnung im großen sind eine Reihe von Vorschriften gegeben worden, die je nach dem gewünschten technischen Endprodukte der Aufarbeitung (Natriumuranat, Ammoniumuranat oder Uranylnitrat) in verschiedener Weise arbeiten.

Die moderne Verarbeitung der Pechblende hat zum Hauptziel die Gewinnung von Radium, ist also auf diesen wesentlichsten technischen Zweck eingestellt. Das mechanisch aufbereitete und zerkleinerte Erz wird zunächst, um Schwefel, Arsen und andere flüchtige Bestandteile zu entfernen, stark vorgeröstet und dann mit Soda in Flammöfen calciniert. Das Röstprodukt

*) Eine gründliche kritische Untersuchung über die Fällung als Ammoniumuranat findet sich bei Giolitti[30]), eine vergleichende Untersuchung über die verschiedenen zur quantitativen Trennung und Bestimmung des Urans vorgeschlagenen Methoden bei Kern[31]) und bei Schwarz[401]).

wird mit warmem Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt. Hierbei geht das Uran in Lösung, während Blei, Calcium, Barium, Radium im „Rückstande" bleiben. Nach anderen Angaben kann man das Mineral auch gleich mit Natriumsulfat schmelzen und dann mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure auslaugen. Oder man behandelt neuerdings das gepulverte Uranerz zuerst mit Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt ist, und laugt das Uransulfat aus. In allen Fällen bleibt ein radiumhaltiger „Rückstand", der außer den Sulfaten des Radiums, Bleis u. a. noch Kieselsäure, sowie geringe Mengen von As, Sb, Cu, Bi, Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Al, seltene Erden, Tl, Vd, Nb, Ta enthält. Dieser Rückstand bildet das Ausgangsmaterial für die Radiumgewinnung. Aus 10000 kg Pechblende erhält man so etwa 3000 kg Rückstände, die ungefähr $1\,^1/_2$ mal so stark radioaktiv sind, als das Ausgangsmaterial*).

Die weitere Verarbeitung des sauren Filtrats auf Uran geschieht nach dem von Patera[40]) in Joachimsthal eingeführten Verfahren durch Übersättigung mit Soda, wobei das Uran als Uranyl-Natriumcarbonat in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird mit Soda ausgekocht und die Carbonatlösung mit Schwefelsäure neutralisiert, dann unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eingekocht, wobei sich Natriumuranat $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ als schwerer, gelber Niederschlag abscheidet. Verwendet man statt Soda Ammoniumcarbonat, so kann man Ammoniumuranat gewinnen. Ähnlich das Verfahren von Giesecke[41]).

Auf ältere Methoden, die keine technische Bedeutung haben, sei hier nur kurz hingewiesen. Die ältesten Angaben rühren von Arfvedson[3]) her; Péligot[5]) stellt aus dem mit Salpetersäure aufgeschlossenen Pecherz durch Kristallisation unmittelbar unreines Uranylnitrat her, kristallisiert mehrfach aus Wasser und aus Äther um und reinigt nötigenfalls noch über das Oxalat. Ähnlich verfährt Wertheim[23]). Ebelmen[22]) befreit das Erz zuerst durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure von Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Mangans, röstet mit Kohle, Arsen und Schwefel zum Teil ab, zieht dann wieder mit Salzsäure aus, röstet noch einmal ab und löst den Rückstand in Salpetersäure; die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Wasser digeriert, wobei Eisen (als Arsenat) zurückbleibt. Die Lösung wird nach Reduktion durch schweflige Säure mit H_2S gefällt und dann Uranylnitrat durch Kristallisation gewonnen und durch Umkristallisieren gereinigt. Für unreinere Uranpecherze ist folgende Vorschrift von Wöhler[42]) gut anwendbar: Das fein gepulverte Mineral wird mit mäßig verdünnter Schwefelsäure unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure behandelt, bis es in ein weißes Pulver verwandelt ist; die überschüssige Säure wird abgeraucht und der Rückstand mit viel Wasser behandelt. Das Ungelöste besteht aus Sulfaten und Arseniten von Blei und Wismut; die abfiltrierte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei sich As, Sb, Cu, Pb und Bi abscheiden und entfernt werden. Man erhitzt dann zum Sieden, oxydiert mit rauchender Salpetersäure und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag, der hauptsächlich aus Uran und Eisen besteht, wird mit einer heißen Lösung von Ammoniumcarbonat, die mit Ammoniak versetzt wurde, übergossen und erwärmt. Die Uranlösung wird noch warm abfiltriert; sie scheidet reines Am-

*) Wiedergabe nach Ferd. Henrich, Chemie u. chem. Technologie radioaktiver Stoffe. Berlin 1918, S. 204.

monium-Uranylcarbonat kristallinisch ab. Die Mutterlauge wird mit farblosem Schwefelammonium versetzt, solange ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, der sofort abfiltriert wird (Co-, Ni-, Zn-Sulfide); aus dem Filtrat wird durch Einkochen Ammoniumuranat gefällt. Dieses wird ausgewaschen, zuletzt unter Zusatz von Ammoniumchlorid und dann zu U_3O_8 verglüht.

Über die Gewinnung von Uran aus Carnotit, Autunit und ähnlichen Erzen nach den in den Vereinigten Staaten eingeführten Verfahren berichten auf das eingehendste Moore und Kithil[7]) in ihrer wiederholt erwähnten Monographie.

Technische Verwertung. Die technische Verwendung der Uranverbindungen ist auch heute noch eine ziemlich beschränkte und steht in starkem Mißverhältnis zur Nachfrage nach Radium, was schon aus der Tatsache hervorgeht, daß auch in den reinsten Uranerzen nicht mehr als rund 3,4 Teile Ra auf 10 Millionen Teile U vorhanden sein können.

Natriumuranat (Urangelb) wurde früher hauptsächlich zum Färben von Glas verwandt; die Färbung ist ein opalisierendes Gelb mit grünem Reflex. In der keramischen Industrie finden Urangelb und U_3O_8 eine beschränkte Verwendung zur Herstellung von gelben, orangefarbenen, braunen und olivgrünen Glasuren[43, 44]). In der Textilindustrie ist die Verwendung von Uransalzen als Beizen für die Woll- und Seidenfärberei[45]) und zur Erzeugung von braunen Färbungen vorgeschlagen worden[46]). In der Photographie werden Uransalze zum Tonen, Verstärken und Abschwächen benutzt[47, 48, 49, 50, 51]). Auch in der Beleuchtungstechnik hat das Uran wie andere hochschmelzende Metalle vorübergehend eine Rolle gespielt, in den Patenten von Kužel[52]) über Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus kolloidalen, schwer schmelzbaren Metallen. Im Auerglühkörper vermag das Uran das Cer zu ersetzen; doch nimmt die Intensität der Lichtemission schnell ab[53]). Versuche zur Verwertung des pyrophoren metallischen Urans als Funkenerzeuger gehören der Vorgeschichte der „Pyrophor-Industrie" an[54, 55, 56]) (s. „Pyrophores Uran" S. 895). Mannigfache Versuche sind ausgeführt worden zur Verwendung von Uran-Eisen-Legierungen bei der Herstellung von Spezialstählen. Uranstahl hat ähnliche Eigenschaften wie Wolframstahl*) (s. Uran-Legierungen S. 900).

Physiologische Wirkungen. Wie die Mehrzahl der Schwermetalle erweist sich auch das Uran in seinen löslichen Verbindungen als starkes Gift dem tierischen Organismus gegenüber; ähnlich dem Chrom ruft es schwere Magen-, Darm- und Nierenentzündungen hervor[57, 58, 59]). Vergiftungen beim Menschen sind bisher nicht beobachtet worden. Jedoch unterliegen im Deutschen Reiche die löslichen Uransalze und Uranfarben den Vorschriften über den Handel mit Giften, und zwar gehören sie zu den Giften der Abteilung I (den stärksten) des Giftverzeichnisses; außerdem sind uranhaltige Farben den Bestimmungen des deutschen Reichsgesetzes, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben unterworfen. Für therapeutische Zwecke sind Uranverbindungen ungeeignet.

Auch auf höhere Pflanzen[60, 64]) und auf Mikroorganismen[61, 62, 63]) wirken Uranverbindungen von gewissen Konzentrationen an schädigend oder wenigstens entwicklungshemmend.

*) Eine ausführlichere Darstellung des gegenwärtigen Standes der Metallurgie des Urans, insbesondere der Herstellung von Uranstahl findet sich in „Edel-Erden und Erze" 1920, S. 115[76]).

Uranmetall.

Darstellung. a) Reduktion mit Kalium oder Natrium. Metallisches Uran wurde zuerst von Péligot[66]) durch Reduktion von Urantetrachlorid mit Kalium erhalten. Man überdeckt in einem glasierten Porzellantiegel Natrium mit trockenem Chlorkalium, schichtet darauf mit Chlorkalium gemengtes Urantetrachlorid und bringt den Porzellantiegel in einen mit Kohlenpulver ausgefütterten, verschließbaren Tiegel aus Schamotte. Man erhitzt zuerst schwach, bis die Reaktion vor sich geht, dann im Gebläseofen. Nach dem Auslaugen der Schlacke bleibt das Metall in Kügelchen zurück. Ähnlich verfuhr Zimmermann[67]), nur daß er die Reduktion in einem eisernen, verschraubbaren Gefäß ausführte, in dem Schichten von Chlornatrium mit dem Reaktionsgemisch (10 Teile UCl_4 und 3 bis 4 Teile Natrium) abwechselten. Bei dunkler Rotglut wurde das Uran pulverförmig, bei Weißglut in silberglänzenden Kugeln abgeschieden. Nach Moissan[68]) ist das so erhaltene Metall noch mit 2 Proz. Eisen und mit kleinen Mengen Natrium verunreinigt; außerdem enthält es gebundenen Stickstoff. Er verbesserte die Methode durch Ersatz des sehr hygroskopischen und schwer zu behandelnden Urantetrachlorids durch Uran-Natriumchlorid $UCl_4 \cdot 2NaCl$. Dieses kann leicht hergestellt werden, indem man in einem Glasrohr Chlor auf Urancarbid einwirken läßt und das gebildete Chlorid über festes, auf Rotglut erhitztes Natriumchlorid destilliert, das sich am anderen Ende des Rohres befindet. Man erhält so das Doppelsalz als apfelgrüne kristallinische Masse, die bei 390° schmilzt. Es wird in abwechselnden Schichten mit Natrium im eisernen verschraubten Rohr schwach erhitzt, wobei die Temperatur von selbst zur Rotglut steigt. Das mit Alkohol, dann mit Wasser und wiederum mit Alkohol und Äther gereinigte pulverige Reaktionsprodukt ist fast rein.

b) Reduktion mit Kohle. Die Oxyde des Urans werden durch Kohle bei hoher Temperatur leicht reduziert. Moissan[68]) hat Urano-Uranioxyd U_3O_8 mit Zuckerkohle gemischt im Lichtbogen seines elektrischen Ofens behandelt. Man erhält auf diese Weise große Mengen regulinischen Metalls das nur ganz geringe Mengen Kohlenstoff enthält. Die Stromstärke soll nicht unter 100 Amp. betragen[69]). Moissan gibt folgende Bedingungen an: Ein Gemisch von 500 g Uranoxyd und 40 g Zuckerkohle wird im Graphittiegel 7 bis 8 Minuten mit einem Strom von 800 Amp. und 45 Volt erhitzt; man erhält so einen geschmolzenen Metallklumpen von 350 g. Erhitzt man zu lange, so bildet sich Carbid. Zur Reinigung der Oberfläche des Regulus wird er noch einmal in einer Umhüllung von U_3O_8 erhitzt. Der Tiegel muß in einem zweiten Tiegel stehen, der mit einer titanhaltigen Ausfütterung versehen ist, um die Bildung von Nitrid zu vermeiden. Nach Aloy[69]) erhält man ein Uran von 96 bis 97 Proz. Reinheit, wenn man UO_2 mit Zuckerkohle gemischt zunächst auf Rotglut erhitzt und dann die Reaktion nach Goldschmidt mittels einer Zündpille einleitet.

c) Elektrolytische Reduktion. Moissan elektrolysierte Uran-Natriumchlorid in einem verschlossenen Porzellangefäß mit Graphitelektroden im Wasserstoffstrome. Bei Anwendung eines Stromes von 50 Amp. und 8 bis 10 Volt bleibt das Bad flüssig. Das Metall scheidet sich als schwammförmige kristallinische Masse ab und wird mit kaltem luftfreiem Wasser und mit Alkohol und Äther gewaschen. Es enthält ungefähr 0,5 Proz. Verunreinigungen.

Wenn man von außen erhitzt, kann man hierbei auch mit schwächeren Strömen (12 bis 15 Amp., 8 bis 10 Volt) auskommen[71]).

d) Reduktion mit Aluminium oder Magnesium. Moissan[70]) ließ zur Darstellung von Aluminiumlegierungen schwer schmelzbarer Metalle, wie Ni, Mo, W, U, Ti, eine Mischung des zu reduzierenden Oxyds mit Aluminiumspänen auf schmelzendes Aluminium einwirken, ein Verfahren, das für Uran von anderer Seite ungünstig beurteilt wird[72]). Bei der Reduktion von U_3O_8 mit Magnesium durch Erhitzen in Wasserstoff findet eine äußert heftige Reaktion statt, doch läßt sich das gebildete Uran nicht isolieren; dasselbe gilt bei Anwendung von Aluminium. Besser gelingt die Reduktion von UO_2, das durch Reduktion von $UO_3 \cdot H_2O$ mit Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt wird. Man mengt 100 g UO_2 mit 10 g Al-Pulver und erhitzt die Masse in Anteilen (Aloy[71])). Stavenhagen[73]) nimmt bei der Reduktion von UO_3 (1 Mol) mit Al (2 Mol) wie beim Wolfram flüssige Luft zu Hilfe und erhält eine sehr gute Ausbeute. Giolitti und Tavanti[72]), ebenso auch Aloy[71]) bestätigen die Brauchbarkeit dieser Methode. Nach Burger[74]) wird UO_3 durch Calciumdampf im Vakuum vollständig zu Metall reduziert.

Als bestes Verfahren der Darstellung reinen Urans erklären A. Fischer und Rideal[84]) die Reduktion des Tetrachlorids mittels Magnesiums und Natriums bei Gegenwart von Calciumchlorid oder die direkte Reduktion mit Natrium, ohne nähere Angaben über die Versuchsanstellung zu machen.

Pyrophores Uran. Moissan[55]) hat zuerst die Beobachtung gemacht, daß kohlenstoffhaltiges Uran beim Schütteln in einem Glasgefäß glänzende Funken gibt, und weist darauf hin, daß man diese Eigenschaft zur Herstellung von Zündern verwerten könne, empfiehlt aber zugleich Eisen hinzuzusetzen, um das Material zu härten. Wie ersichtlich, wird hier die erste Anregung zur Herstellung „pyrophorer" Metalle gegeben, die später unter Benutzung des billigeren Cereisens so große technische Bedeutung gewonnen hat. Chesneau[54]) fand dann, daß die „Uranfunken" sehr heiß sind und explosive Gemische von Luft und Grubengas wie auch mit brennbaren Stoffen getränkte Gewebe zur Entflammung bringen. Wie beim Cer wird die Erscheinung also auch beim Uran durch eine hohe Verbrennungswärme bei niedriger Entzündungstemperatur hervorgerufen.

Ein stark pyrophorisches Uran erhielt Férée[56]) durch Erhitzen von Uranamalgam auf 241° bis 242° im Vakuum; es verbrennt von selbst an der Luft unter Funkensprühen. Auch bei der technischen Darstellung von Ferrouran, wie sie jetzt in den Vereinigten Staaten (Colorado) bei der Radiumherstellung aus Carnotit im großen ausgeübt wird, erhält man Legierungen, die pyrophorisch sind, wenn sie über 20 Proz. Uran enthalten und deren Pyrophorität mit steigendem Urangehalt zunimmt[75]).

Physikalische Eigenschaften des Metalls. Völlig reines Uran ist weiß; gelbe Färbung weist auf einen Gehalt an Nitrid hin. Elektrolytisch aus Uranchlorid hergestellt, setzt es sich an der Elektrode in glänzenden Kriställchen ab. Das auf anderem Wege gewonnene ist je nach der angewandten Temperatur ein schwarzes Pulver oder silberglänzend regulinisch. Das Metall läßt sich polieren, hämmern und feilen. Es ritzt nicht Glas und ist weicher als Stahl. Durch Erhitzen mit Kohle und Abschrecken wird es sehr hart, hat einen glänzenden Bruch und ist nicht mehr hämmerbar.

Der Schmelzpunkt des Urans ist bisher auch nicht mit annähernder Genauigkeit bestimmt worden. Moissan gibt an, Uran sei schwerer schmelzbar als Platin, leichter als Wolfram und Vanadium. Diese Angabe ist, da Platin und Vanadium ungefähr denselben Schmelzpunkt haben (1760° bzw. 1800°), nicht zu verwerten. Für im Vakuum geschmolzenes, carbidhaltiges Metall fanden Fischer und Rideal[84]) den Schmelzpunkt zwischen 1300° und 1400°. Guertler und Pirani nehmen ungefähr 1850° an[77]).

Auch über die Lage des Siedepunktes ist Sicheres nicht bekannt. Nach Moissan liegt er höher als der des Eisens; im elektrischen Ofen findet aber die Verflüchtigung leichter statt als die des Eisens.

Die Dichte des Metalls beträgt nach Péligot[5]) 18,4, nach Zimmermann[78]) im gegossenen Zustande $d_4^{15} = 18{,}685$ (entsprechend einem Atomvolumen 12,8). Die spezifische Wärme fand:

Donath[79])	für 0°	= 0,0249 (berechnet aus der von U_3O_8);
Zimmermann[80])	„ 0°	= 0,0276, Atomwärme 6,57;
Blümcke[81])	„ 0° bis 98°	= 0,0280, Atomwärme 6,66;
Dewar[82])	„ −223°	= 0,0138, Atomwärme 3,29.

Die Atomwärme folgt also bei gewöhnlicher Temperatur der Regel von Dulong und Petit und zeigt bei sehr tiefen Temperaturen den gewöhnlichen Abfall.

Wenn Uran vollkommen frei von Eisen ist, wie man es durch Destillation im elektrischen Ofen erhält, so ist es nicht ferromagnetisch, aber schwach paramagnetisch; die Suszeptibilität beträgt $\varkappa \cdot 10^6 = +0{,}21$[83]).

Emissionsspektrum. Das Linienspektrum des Urans, erzeugt im Bogen oder Funken, gehört zu den linienreichsten, gleichzeitig zu den am wenigsten charakteristischen. Es ist seinem ganzen Habitus nach dem des Wolframs und des Thoriums verwandt. Exner und Haschek[87]) maßen im Bogenspektrum zwischen den Wellenlängen 2263,5 und 6827,2 Å.-E. 4940 Linien; darunter finden sich nur sehr wenige von stärkerer Intensität, so daß der spektralanalytische Nachweis kleiner Mengen Urans bei Gegenwart anderer Elemente außerordentlich schwierig, meist sogar unmöglich ist. Russel und Rossi[88]) fanden z. B., daß die Grenze der sicheren Nachweisbarkeit des Urans im Thoriumoxyd bei einem Gehalte von etwa 2 Proz. U_3O_8 liegt. Wesentlich unempfindlicher noch ist der Nachweis im Wolfram. Die Hauptlinien im Bogen haben nach Exner und Haschek folgende Wellenlängen (in 10^{-8} cm):

3932,19 (5)*)	5493,15 (10)
4090,26 (5)	5528,01 (10)
4171,74 (5)	5915,61 (8)
4341,83 (5)	6395,68 (8)
4355,82 (5)	6449,38 (10)

Das Spektrum erhält dadurch ein eigentümliches Aussehen, daß die zahllosen feinen Linien scheinbar in ein kontinuierliches Spektrum eingebettet sind, das seinerseits einige Maxima der Schwärzung zeigt. Einzelne Linien im ultraroten Gebiet hat Meißner[89]) gemessen.

*) Die eingeklammerten Zahlen sind Schätzungen nach der Rowlandschen Intensitätsskala, die mit 1 die schwächsten Linien, mit 1000 die stärksten bezeichnet.

Das Hochfrequenzspektrum (Röntgenspektrum) des Urans (Metallpulver auf der gerauhten kupfernen Antikathode angerieben) haben Siegbahn und Friman[90]) untersucht. Es ist ebenso wie das ihm verwandte Spektrum des Thoriums sehr linienreich. Wie die graphische Darstellung der Werte $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\nu}$ der L-Serie zeigt, erhält man mit der Ordnungszahl $N = 92$ für Uran einen linearen Zusammenhang zwischen $\sqrt{\nu}$ und N. Außer der L-Serie wurde noch eine Gruppe von größerer Wellenlänge (M-Serie) beobachtet, die auch bei Th, Bi, Pb, Tl und Au vorkommt.

Chemische Eigenschaften des Metalls. Über die chemischen Eigenschaften des Urans sind wir im wesentlichen durch die Arbeiten von Zimmermann[80]) und von Moissan[68, 70]) unterrichtet. Sowohl geschmolzenes wie pulverförmiges Uran verbrennt schon bei gelindem Erhitzen (170°) unter lebhaftem Erglühen und Funkensprühen zu Oxyduloxyd. Kohlenstoffhaltiges Uran erzeugt schon beim Schütteln in Glas oder Porzellan glänzende Funken. Die Halogene reagieren ebenfalls unter starker Licht- und Wärmeentwicklung, Chlor bei 180°, Brom bei 210°, Jod bei 260°. In Fluor entflammt das Metall sofort. Es bilden sich hierbei die Uranohalogenide UX_4. Trockene Chlorwasserstoffsäure greift bei dunkler Rotglut an, Schwefel bildet bei 500° das schwarze Sulfid US_2, Stickstoff bei 1000° ein gelbes Nitrid. Auf Ammoniak wirkt das Metall oberhalb dunkler Rotglut unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines schwarzen kristallinischen Pulvers. Wasser wird durch fein verteiltes pulverförmiges Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° zersetzt. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure lösen unter heftiger Wasserstoffentwicklung zu $U^{\cdots\cdot}$, konzentrierte Schwefelsäure wirkt unter Entwicklung von schwefliger Säure ein. Während geschmolzenes Uran auch in der Wärme von Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen wird, bildet pulveriges Metall Nitrat unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Aus Lösungen von Mercuri-, Silbernitrat, Cuprisulfat, Stanno-, Platini-, Aurichlorid scheidet das Uran zum Teil schon in der Kälte die betreffenden Metalle ab.

Elektromotorisches Verhalten des Urans.

Das Potential des Urans in Berührung mit wässerigen Elektrolyten ist zunächst von Muthmann und Fraunberger[85]) gemessen worden, im Zusammenhang mit ihren Studien über die Passivitätserscheinungen der Metalle der gesamten Chromgruppe. Aus den Messungen an der Kette

$$U \mid KCl \mid KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

ergibt sich, daß sehr reines Uran an frischen Flächen gegenüber einer 1 n-KCl-Lösung ein Potential $\varepsilon_h = -0{,}46$ annimmt, und daß das Uran im Gegensatz zu Chrom, Molybdän und Wolfram keinerlei Passivitätserscheinungen zeigt. Diese Tatsache wurde später von Sborgi[86]) beim Studium des elektromotorischen Verhaltens des Urans gegen Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und deren Salze bestätigt. Auch bei hoher Stromdichte, hoher Konzentration einer im allgemeinen passivierenden Anodenflüssigkeit und bei niedriger Temperatur verhielt sich das Uran aktiv. Ebenso spricht der regelmäßige Verlauf der Stromspannungskurven gegen eine Passivierung des Metalls, das, wie Sborgi annimmt, unter allen Umständen als $U^{\cdots\cdot}$ anodisch in Lösung geht. Für die Berechnung des Normalpotentials lassen sich jedoch auch Sborgis Messungen nicht ver-

werten, da die benutzten Elektrolyte keine definierte Konzentration an Metallion besaßen und weil sie mit sehr unreinem, Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Metall ausgeführt wurden.

A. Fischer hat mit Rideal[84]) in ähnlicher Weise wie bei der Messung des Wolframpotentials (s. S. 742) einen Versuch gemacht, das Potential des Urans gegen U$^{\cdots\cdot}$ in absolut alkoholischer Lösung zu messen, um die hydrolysierende Wirkung des Wassers auf das Uransalz auszuschließen. Sie benutzten hierbei eine alkoholische Normalelektrode, indem sie das Chlorkalium durch das in Alkohol leicht lösliche Chlorlithium ersetzten. Die Ionenkonzentrationen wurden aus Leitfähigkeitsmessungen der alkoholischen UCl_4-Lösung ermittelt, die einen Grenzwert für die molekulare Leitfähigkeit bei starker Verdünnung ergab. Auf diese Weise leiten sie für das „alkoholische Normalpotential“ U | U$^{\cdots\cdot}$ den Wert $\varepsilon_h = +\,0{,}30$ ab. Zur Reduktion dieser Zahl auf wässerige Elektrolyte wurde als Differenz der Potentiale Cu | Cu$^{\cdot\cdot}$ (Wasser) und Cu | Cu$^{\cdot\cdot}$ (Alkohol) 0,07 Volt in Abzug gebracht; dann würde $\varepsilon_h = +\,0{,}23$ Volt. Der so errechnete Wert, nach dem das Uran in der Spannungsreihe seinen Platz zwischen Kupfer und Wasserstoff finden würde, kann aber nicht zutreffen, da ja metallisches Uran Wasser zersetzt und außer den Salzen edler Metalle sogar Stannochloridlösung reduziert. Sein Potential muß daher wesentlich unedler sein und wird wahrscheinlich zwischen $-0{,}4$ und $-0{,}2$ Volt liegen.

Verbindungen mit abnormer oder unbestimmter Wertigkeit des Urans.

Es ist bemerkenswert, daß das Uran in seinen Verbindungen mit Kohlenstoff, Silicium und Bor, ebenso wie das Wolfram, eine höhere Wertigkeit betätigt als in anderen derartigen binären Verbindungen. Das Carbid UC_2 und das Silicid USi_2, sowie das Borid UB_2 (das letzte außer dem Hexafluorid UF_6 die einzige sauerstofffreie Verbindung des sechswertigen Urans) nehmen in dieser Beziehung eine Sonderstellung ein, während andere, ebenfalls pyrogen sich bildende „Uranide“ wie Selenid, Tellurid, Phosphid, Arsenid sich vom vier- oder dreiwertigen Uran ableiten. Sie werden unter den betreffenden Wertigkeitsstufen besprochen.

Urancarbid UC_2. Die hohe Affinität des Urans zum Kohlenstoff bedingt es, daß bei der Reduktion von Uranverbindungen mit Kohle stets carbidhaltiges Metall entsteht. Moissan[55, 91]) stellte das Carbid durch Erhitzen von U_3O_8 mit Zuckerkohle im Verhältnis 50:8 im elektrischen Ofen unter Benutzung eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt dar. Seine Analysen führten ihn zu der Formel U_2C_3 (ber. 92,97 Proz. U und 7,03 Proz. C). Wie aber Lebeau[92]) durch chemische und metallographische Analyse überzeugend dargetan hat, besitzt das reine Carbid die Zusammensetzung UC_2 (ber. 90,84 Proz. U und 9,16 Proz. C). Hier tritt also das Uran, ebenso wie in dem entsprechenden Silicid, mit der abnormen Wertigkeit 8 auf*). Ruff und Heinzelmann[26]) konnten das Carbid in dem von Ruff[93]) beschriebenen Vakuumofen aus Urandioxyd und Zuckerkohle in berechneten Mengen leicht erschmelzen. Es ist metallglänzend, hat kristallinischen Bruch, ritzt Glas und

*) Diese Zusammensetzung entspricht auch der des Thoriumcarbids ThC_2.

Bergkristall, nicht aber Korund. Es ist stark pyrophor und entflammt schon beim Pulvern im Achatmörser. Seine Dichte bei 18° beträgt 11,28 (Moissan). Der Schmelzpunkt liegt nach Ruff und Heinzelmann und nach Ruff und Goecke[94]) bei 2425° (optisch mit Wannerpyrometer gemessen), nach Tiede und Birnbräuer[95]) bei 2260° (optisch mit Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum) gemessen.

Das Carbid verbrennt im Sauerstoffstrom bei 370° zu U_3O_8. In Fluor verbrennt es schon bei leichtem Erhitzen zu Tetrafluorid, jedoch, wenn dem Fluor etwas Chlor beigemengt ist, zu Hexafluorid[26]). Chlor greift bei 350° an, Brom bei 390°, Jod unterhalb Rotglut. Stickstoff reagiert bei 1100° unter Bildung von Nitrid, Mineralsäuren wirken in der Kälte langsam ein, abgesehen von konzentrierter Salpetersäure, die das Carbid schnell zersetzt. Bemerkenswert ist die Einwirkung des Wassers auf das Carbid, die, wie zuerst Moissan gezeigt hat, in sehr langsam verlaufender Reaktion zu einem Gemisch gasförmiger, flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe führt. Lebeau und Damiens[96]) haben diese Reaktion eingehend untersucht. Das Ergebnis ihrer Analysen, die sich nur auf die gasförmigen Zersetzungsprodukte erstrecken, zeigt folgende Tabelle:

Gasvolum aus 1 g	1. 35 ccm	2. 32 ccm	3. 56 ccm
Wasserstoff	49,5 Proz.	28,9 Proz.	59,5 Proz.
Methan	11,8 „	19,8 „	3,2 „
Äthan	24,9 „	22,7 „	10,7 „
Propan	2,5 „	5,6 „	1,4 „
Butan	0,6 „	4,7 „	0,9 „
Äthylen	2,3 „	1,4 „	2,9 „
Propylen und Homologe	5,8 „	14,4 „	6,4 „
Acetylen	2,5 „	2,6 „	15,2 „

Die Zahlen unter 1. beziehen sich auf ein Carbid mit 1,5 Proz. Graphit, die unter 2. auf ein graphitfreies. Zum Vergleich sind unter 3. die Zahlen für die Zerzetzungsprodukte des analog zusammengesetzen Thoriumcarbids ThC_2 wiedergegeben.

Nach Moissan bilden diese gasförmigen Kohlenwasserstoffe nur etwa ein Drittel der überhaupt auftretenden kohlenstoffhaltigen Zersetzungsprodukte.

Wie Haber[97]) gezeigt hat, sind kohlenstoffhaltiges Uran und Urancarbid sehr starke Katalysatoren für die Bildung von Ammoniak aus einer strömenden Druckgasmischung von Stickstoff und Wasserstoff. Hierbei zerfällt das Carbid unter Bildung eines Nitrids, das wahrscheinlich der eigentliche Träger der katalytischen Wirkung ist.

Uransilicid USi_2. Entsprechend dem Wolfram- und dem Molybdänsilicid WSi_2 und $MoSi_2$ kann man nach Defacqz[98]) auch das Uransilicid USi_2 auf aluminothermischem Wege erhalten. Es werden 250 g Aluminiumfeile, 250 g Schwefelblumen, 180 g geglühte Kieselsäure und 56 g U_3O_8 gut gemischt, in bekannter Weise durch Zündung in Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wird erst mit verdünnter Salzsäure und mit Natronlauge, dann kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure behandelt, schließlich wieder mit Salzsäure und Natronlauge. Nach dem Waschen mit Wasser bleibt das Silicid als graues, glänzendes Metallpulver von der Dichte 8 zurück. Von Säuren außer Flußsäure wird es nicht angegriffen. Gegen Sauerstoff ist es sehr beständig; es verbrennt im O-Strome langsam bei 800°.

Schmelzendes Ätzalkali und Alkalicarbonat oxydieren es bei Rotglut vollständig zu Silicat und Uranat.

Uranborid UB_2. Ein inniges Gemenge von metallischem Uran und amorphem Bor, zu Stangen gepreßt und bei 1000° gefrittet, schmilzt beim Übergehen des Lichtbogens im Vakuumofen zum Teil zusammen. Die Schmelze bildet nach Ätzung mit sehr verdünnter Salpetersäure silbergraue Stücke des Borids. Nach Wedekind[99]) kommt ihm die Zusammensetzung UB_2 zu, entsprechend der des Wolframborids WB_2.

Uran-Legierungen. Es sind nur bekannt Legierungen des Urans mit Aluminium und mit Eisen.

Uran-Aluminium. Moissan[70]) stellte Aluminiumlegierungen durch Eintragen eines Gemenges von U_3O_8 und Aluminiumpulver in ein Bad von geschmolzenem Aluminium her. Sie entstehen auch nach Aloy[71]) durch Elektrolyse von geschmolzenem Uranokaliumchlorid K_2UCl_6 mit Al-Elektroden. Zur Darstellung definierter Verbindungen erweist sich die zuerst ebenfalls von Aloy angewandte aluminothermische Methode am geeignetsten. Diese ist von Guillet[100]) ausgebildet worden. Aus einem Gemenge von 110 g Al und 390 g UO_3 mit einer Zündmasse aus 80 Proz. BaO_2 und 20 Proz. Al gewinnt man glänzende, sehr harte und spröde Würfel der Zusammensetzung U_2Al_3; aus einem Gemenge von 135 g Al und 365 g UO_3 bilden sich sehr feine nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung UAl_3.

Uran-Eisen (Ferrouran). Die in großem Maßstabe in den Vereinigten Staaten durchgeführte Radiumgewinnung aus Carnotit (Colorado) hat dort auch zu mancherlei Versuchen geführt, die Nebenprodukte Vanadium und Uran (Natriumuranat) technisch nutzbar zu machen. Über die Herstellung und die Eigenschaften von Uran-Eisen-Legierungen wird in amerikanischen Zeitschriften neuerdings vielfach berichtet. Hier sei hingewiesen auf die Versuche von Gillet und Mack, die durch Reduktion von UO_2 mit Kohle und Eisen unter Verwendung einer Calciumoxyd-Fluorid-Schlacke Ferrouran mit 40 bis 70 Proz. Uran herstellten. An Verunreinigungen waren im wesentlichen höchstens 2 Proz. C, Vanadium und Aluminium vorhanden. Ferrouran mit mehr als 30 Proz. U und mit etwa 5 Proz. C ist leicht zu zerkleinern; Si befördert die Sprödigkeit, Legierungen mit weniger als 2 Proz. C und 1 Proz. Si sind zähe. Die pyrophoren Eigenschaften nehmen mit wachsendem Gehalt an U zu[101]). Keeney[102]) gibt an, daß die in Colorado jetzt hergestellten Legierungen 35 bis 40 Proz. U und 1,5 bis 4 Proz. C enthalten. Die Produkte sind brüchig und zeigen bei einem Gehalte von über 20 Proz. U Neigung, pyrophor zu werden. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften solcher Legierungen sind wissenschaftliche Untersuchungen noch nicht bekannt geworden.

Die Legierungen mit Arsen und Antimon siehe unter „Verbindungen des vierwertigen Urans" S. 909.

Verbindungen des zweiwertigen Urans.

Das Uran hat nur eine sehr geringe Neigung zur Bildung von Ionen $U^{\cdot\cdot}$.

Urandifluorid $UF_2 \cdot 2H_2O$ wurde von Giolitti und Agamennone[103]) bei der Elektrolyse einer wässerigen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung von Uranylchlorid mit Platinelektroden unter Benutzung eines Ton-

diaphragmas auf Zusatz von überschüssiger Flußsäure als grüner Niederschlag erhalten.

Uranmonosulfid US entsteht nach Alibegoff[104]) aus dem Sesquisulfid durch Einwirkung von trockenem Wasserstoff bei Rotglut. Die Reduktion geht nur langsam vonstatten. Es bildet ein amorphes schwarzes Pulver und verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Sesquisulfid.

Verbindungen des dreiwertigen Urans.

Die Neigung des Urans zur Bildung von Ionen $U^{\cdots}$ ist ebenfalls nur eine geringe. Die U^{III}-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel und können daher nur durch Reduktion aus höherwertigen Verbindungen gewonnen werden. Guyard[105]) nahm zuerst in den unbeständigen Lösungen, die bei der Reduktion von Uranlösungen mit Zink entstehen, dreiwertiges Uran an; jedoch sind seine Angaben unklar. Durch Zimmermann[106]) ist festgestellt, daß die in salzsaurer Lösung zuerst erscheinende grüne Färbung der vierwertigen, die dann auftretende purpurrote der dreiwertigen Stufe entspricht. Die roten Lösungen geben mit Ammoniak eine braune Fällung, die sich schnell oxydiert. In schwefelsauren Lösungen geht jedoch die Reduktion mit Zink nicht über die vierwertige Stufe hinaus.

Urantrichlorid UCl_3 wurde zuerst von Péligot[107]) durch Behandlung von Urantetrachlorid im Wasserstoffstrome als eine dunkelbraune Substanz erhalten. Rosenheim und Loebel[108]) betonen, daß zum Gelingen dieses Versuches der Wasserstoff völlig rein, insbesondere frei von Sauerstoff sein muß. Das Trichlorid bildet dunkelrote, glänzende, sehr hygroskopische Nadeln, die sich in Wasser mit roter Farbe lösen. Die Lösung färbt sich sofort unter Wasserstoffentwicklung grün. Durch Elektroreduktion von stark salzsauren Uranyllösungen unter Kohlendioxyd mit Tondiaphragma (Kathode: Quecksilber, Anode: Kohle) unter Eiskühlung erhielten Rosenheim und Loebel verhältnismäßig beständige purpurrote Lösungen. Hierbei wurde beobachtet, daß geringe Mengen von Hg-Ionen den Vorgang negativ katalysieren; auch metallisches Platin wirkt in dieser Richtung.

Urantribromid UBr_3. Auf analogem Wege wie Péligot das Trichlorid stellte Alibegoff[104]) das Tribromid aus UBr_4 durch Einwirkung von Wasserstoff her. Es bildet dunkelbraune Nadeln und verhält sich wie das Chlorid.

Uransesquisulfid U_2S_3. Erhitzt man Urantribromid unter Luftabschluß im Schwefelwasserstoffstrome, bis die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure aufgehört hat, so erhält man nach Alibegoff[104]) das Sesquisulfid in Form grauschwarzer Kristallnadeln, wahrscheinlich pseudomorph mit dem Tribromid. Sie geben beim Zerreiben ein schwarzes Pulver. An der Luft oxydiert es sich unter H_2S-Entwicklung. Von verdünnten Säuren wird es kaum angegriffen, konzentrierte Salpetersäure oxydiert unter Feuererscheinung.

Uransesquiselenid U_2Se_3. Die Darstellung dieses Selenids gelang Colani[109]) nur einmal bei Einwirkung eines mit nur sehr wenig Selen beladenen Wasserstoffstromes auf das Urano-Natriumchlorid $UCl_4 \cdot 2NaCl$ bei 1000^0, während sich sonst stets USe_2 bildete (s. S. 909).

Uransesquitellurid U_2Te_3. Im Gegensatz zu den bei der Darstellung des Selenids gemachten Erfahrungen erhielt Colani[109]) bei der Einwirkung von Wasserstoff und Tellurdämpfen auf $UCl_4 \cdot 2NaCl$ oder besser durch Schmelzen dieses Doppelchlorids mit Natriumtellurid im Wasserstoffstrom

bei 1000° stets das Sesquitellurid. Es kristallisiert in quadratischen, schwarzen, metallglänzenden Tafeln.

Uranmonophosphid UP soll nach einer Angabe von Rammelsberg[110]) bei der Zersetzung von Uranylhypophosphit bei höherer Temperatur entstehen.

Saures Uransulfat $U(SO_4)_2H = U\begin{matrix} \diagup SO_4H \\ \diagdown\!\!\diagdown SO_4 \end{matrix}$. Dieses sehr unbeständige Sulfat des dreiwertigen Urans, dessen Formel nicht ganz sichergestellt ist, erhält man nach Rosenheim und Loebel[108]) aus der elektrolytisch reduzierten salzsauren Chloridlösung (siehe unter Urantrichlorid S. 901) unter Eiskühlung durch Zusatz von Schwefelsäure als tiefbraune, in der Durchsicht rot gefärbte Kristallblättchen. Das Sulfat oxydiert sich sehr schnell unter Grünfärbung.

Verbindungen des vierwertigen Urans. Uranoverbindungen.

Das Urandioxyd UO_2 ist die bei höchster Temperatur beständige Sauerstoffverbindung des Urans.

Die Uranosalze, die sämtlich grün gefärbt sind, werden am besten durch Reduktion der sechswertigen Uranylsalze dargestellt, deren Lösungen leicht reduzierbar sind. Die Einwirkung langsam wirkender Reduktionsmittel, wie Alkohol oder Oxalsäure, kann durch Belichtung mit Sonnenlicht oder ultravioletter Strahlung stark beschleunigt werden. Uranverbindungen sind deshalb in vielen Fällen Katalysatoren für photochemische Oxydations- und Reduktionsvorgänge (siehe S. 923). Andererseits haben die Uranolösungen die Neigung, Sauerstoff aufzunehmen und in $UO_2^{\cdot\cdot}$-Lösungen überzugehen; sie sind empfindlich gegen die Einwirkung der Luft und deshalb wenig haltbar. Zur Darstellung der grünen Uranolösungen reduziert man die gelben Uranyllösungen durch naszierenden Wasserstoff mit Kupfer oder Zink in saurer Lösung, durch Bisulfit oder Hydrosulfit, durch Oxalsäure, durch Alkohol im Sonnenlicht oder auf elektrolytischem Wege*). Die Halogenverbindungen werden im allgemeinen auf trockenem Wege durch Chlorierung, Bromierung usw. des Metalls, des Oxyduloxyds oder des Dioxyds hergestellt; sie sind an der Luft zerfließlich; zu Umsetzungen benutzt man daher besser das beständigere Urano-Natriumchlorid oder -bromid. Die Uranosalze sind zumeist leicht löslich in Wasser, schwerer löslich ist nur das Sulfat in der Form des Tetrahydrats, sehr schwer löslich — auch in saurer Lösung — das Oxalat, das im Gegensatz zu allen anderen Uranosalzen, ebenso wie die sich von ihm ableitenden stark komplexen Oxalosalze, gegen oxydierende Einflüsse fast unempfindlich ist. Die Sulfate sowie die Oxalate zeigen in ihrem Verhalten bemerkenswerte Analogien mit den entsprechenden Thoriumsalzen, mit denen die Uranoverbindungen auch morphologisch durch eine Reihe von Isomorphien verwandt sind. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur in der vergleichsweise viel weiter gehenden hydrolytischen Spaltung, die die Uranosalze in wässeriger Lösung erleiden.

Alkalien und Ammoniak fällen aus $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen einen hellgrünen

*) Eingehenderes über den Vorgang $UO_2^{\cdot\cdot} \leftrightarrows U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ siehe S. 920ff.

Niederschlag des Hydroxyds, der an der Luft schnell in braunschwarzes Oxyduloxydhydrat und weiter in Uranat übergeht.

Natriumcarbonat fällt ein weißgrünes, wahrscheinlich basisches Carbonat; Natriumbicarbonat im Überschusse löst den zunächst ausgeschiedenen Niederschlag wieder auf, ebenso Ammoniumcarbonat. In beiden Fällen findet eine in der alkalischen Lösung ziemlich schnell verlaufende Oxydation zu $UO_2^{\cdot\cdot}$ statt.

Weinsäure verhindert alle alkalischen Fällungen, auch die des Schwefelammoniums; dieses fällt sonst einen hellgrünen Niederschlag, der wahrscheinlich aus Hydroxyd besteht.

Ferrocyankalium fällt zunächst einen gelbgrünen Niederschlag, der allmählich rotbraun wird und wahrscheinlich dann mit der durch Ferricyankalium erzeugten rotbraunen Fällung identisch ist.

Alle Uranosalze zeigen stark reduzierende Eigenschaften; sie entfärben Permanganat augenblicklich, ebenso werden Ferri- zu Ferrosalzen reduziert. Schließlich reduzieren alle Uranosalze Silbernitrat zu metallischem Silber.

Urantetrafluorid (Uranofluorid) UF_4 scheidet sich als grünes Pulver bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf U_3O_8 (Bolton[111]) oder auf UO_2 (Hermann[112]) ab. Man kann es auch durch Reduktion von Uranylfluoridlösungen mit Stannochlorid erhalten. Wie Smithells[113]) nachgewiesen hat, entsteht bei der Einwirkung von wässeriger Flußsäure auf U_3O_8 nicht Uranhexafluorid unter Entwicklung von Wasserstoff (wie Ditte[113]) behauptet hatte), vielmehr werden allein Tetrafluorid und Uranylfluorid gebildet (vgl. auch Giolitti und Agamennone[115])):

$$U_3O_8 + 8HF \rightarrow UF_4 + 2UO_2F_2 + 4H_2O.$$

Ruff und Heinzelmann[26]) zeigten ferner, daß Fluor oder wasserfreie Flußsäure mit Uranpentachlorid unter Bildung von Tetra- und Hexafluorid reagieren:

$$2UCl_5 + 5F_2 \rightarrow UF_4 + UF_6 + 5Cl_2.$$

UF_4 ist ein grünes amorphes Pulver, vollkommen unlöslich in Wasser; auch verdünnte Säuren greifen es kaum an; von konzentrierter Salpetersäure wird es leicht zersetzt. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in U_3O_8. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert es sich langsam zu gelbem UO_2F_2. Ein Hydrat des Tetrafluorids erhielt Bolton aus UCl_4 und Flußsäure als voluminösen grünen Niederschlag. Der Schmelzpunkt von UF_4 liegt nach Ruff und Heinzelmann bei ungefähr 1000°. Die Unlöslichkeit des Tetrafluorids benutzte Giolitti[116]) zur quantitativen Bestimmung des Urans durch Fällung mit Flußsäure.

Uranooxyfluorid soll nach Giolitti und Agamennone[103]) durch Elektrolyse einer Lösung von Uranylammoniumcarbonat in überschüssiger Flußsäure in Form des grünen Doppelsalzes $UOF_2 \cdot NH_4F$ erhalten werden (siehe auch S. 900 unter „Urandifluorid"). Eine im Sonnenlicht von selbst reduzierte ameisensaure Lösung von Uranylformiat scheidet bei der Behandlung mit Flußsäure einen Niederschlag $UOF_2 \cdot 2H_2O$ aus.

Urantetrachlorid (Uranochlorid) UCl_4. Das Tetrachlorid kann nach allen bekannten Chlorierungsverfahren hergestellt werden. So hat Péligot zuerst die Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von U_3O_8 und Kohle angewandt, während Moissan das Carbid unmittelbar mit Chlor behandelte. Die Reaktion geht bei dunkler Rotglut vor sich. Colani[109]) hat die neue-

ren Chlorierungsverfahren auf die Darstellung des Tetrachlorids angewandt, indem er entweder U_3O_8 in einem mit Schwefelchlorürdämpfen beladenen Chlorstrom oder in einem mit Kohlenstofftetrachloriddämpfen gesättigten Kohlendioxydstrom auf Rotglut erhitzte, wobei das Urantetrachlorid in dem Maße, als es sich bildet, absublimiert. Hierbei entsteht gleichzeitig stets etwas Pentachlorid, was vermieden werden kann, wenn man nicht von U_3O_8, sondern von UO_2 ausgeht. Wie Roscoe[118]) zeigte, kann man das Pentachlorid durch Absublimieren in einem Kohlendioxydstrome bei 235° entfernen. Auch bei der Einwirkung von CCl_4-Dämpfen auf UO_3 bei 360° entstehen Tetra- und Pentachlorid[117]).

UCl_4 bildet dunkelgrüne, metallglänzende, oktaedrische Kristalle, die bei Rotglut sublimieren. Seine Dampfdichte wurde von Zimmermann[80]) in Stickstoff zu 13,33 (bezogen auf Luft) bestimmt, entsprechend dem Mol.-Gew. 386,0 (berechnet für UCl_4 379,8). Die ebullioskopische Bestimmung durch Rügheimer und Gonder[119]) in Wismutchloridlösung ergab 373. Das Chlorid löst sich unter starker Wärmeentwicklung mit grüner Farbe in Wasser auf. Die Lösung ist stark sauer, also weitgehend hydrolysiert; beim Verdunsten verflüchtigt sich Salzsäure. Der Verdampfungsrückstand bildet eine amorphe, zerfließliche Masse, die beim Glühen in U_3O_8 übergeht. Beim Kochen der Lösung scheidet sich ein feines schwarzes Pulver ab, das vielleicht identisch ist mit dem Oxychlorid der Zusammensetzung $UCl_4 \cdot 5UO_2 \cdot 10H_2O$, das von Aloy[123]) durch Einwirkung von frisch gefälltem Uranohydroxyd auf eine wässerige Lösung von UCl_4 erhalten wurde. Auch in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Essigester, Benzoesäureester, ist das Tetrachlorid löslich. Die wässerige Lösung hält sich in der Kälte lange Zeit unverändert.

Eine solche Lösung kann natürlich auch durch Reduktion einer Uranylchloridlösung erhalten werden, z. B. durch Einwirkung von Kupfer und Salzsäure, am besten bei Anwesenheit von wenig Platin[120]), durch Natriumbisulfit[121]) oder durch hydroschwefligsaures Natrium[122]). Bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine salzsaure, mit etwas Alkohol versetzte Lösung von Uranylhydroxyd entsteht ebenfalls die grüne Lösung, aus der man durch Fällung mit Äther kristallisiertes Tetrachlorid gewinnen kann[71, 123]).

In ähnlicher Weise erhielt Orloff[124]) ein Oxychlorid $UCl_4 \cdot 2UO_2 \cdot 13H_2O$, das beim Trocknen über Schwefelsäure in das Hydrat $UCl_4 \cdot 2UO_2 \cdot H_2O$ übergeht. Beide Hydrate sind in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe leicht löslich. Über die Darstellung von Oxychlorid durch Photoreduktion aus absolut ätherischer Lösung siehe auch bei Benrath[404]).

Über die elektrolytische Reduktion von Uranyllösungen siehe S. 925.

Urantetrabromid (Uranobromid) UBr_4. Das Tetrabromid wird analog dem Chlorid durch Überleiten eines Gemisches von Stickstoff und Bromdampf über ein Gemisch von U_3O_8 und Kohle dargestellt[80, 109, 112]). Eingehende Mitteilungen über die Gewinnung des reinen Bromids nach dieser Methode finden sich in den Arbeiten über die Atomgewichtsbestimmung des Urans von Richards und Merigold[125]), sowie von Hönigschmid[126]) (vgl. S. 878ff.).

Das Bromid sublimiert in glänzenden, braunen, kristallinischen Plättchen, die außerordentlich leicht Wasser anziehen, Bromwasserstoffsäure abspalten und durch Oxydation gelbes Uranylbromid bilden. Durch Behandlung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure läßt sich dieser Vorgang nicht wieder rück-

gängig machen[125]). Die dunkelgrüne Lösung ist unbeständiger als die des Chlorids.

Die Dichte von UBr_4 $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ ist 4,838[125]). Die Dampfdichte wurde von Zimmermann[80]) zu 19,46 (bezogen auf Luft) bestimmt, entsprechend dem Mol.-Gew. 563,6 (berechnet für UBr_4 557,9).

Urantetrajodid (Uranojodid) UJ_4. Moissan erhielt das Jodid durch Einwirkung von Joddämpfen auf metallisches Uran oder Carbid. Näher bekannt wurde die Verbindung durch Guichard[127]), der das Jod im luftleeren Rohr mit Uran reagieren ließ. So dargestellt, erstarrt es zu einer schwarzen kristallinischen Masse von der Dichte 5,6 bei 15°. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 500°; das Jodid ist gegen Wasser und Sauerstoff noch unbeständiger als das Bromid.

Komplexe der Uranohalogenide. Die Halogenide des vierwertigen Urans bilden mit Alkali- und Erdalkalihalogeniden eine Reihe von Komplexen.

Doppelfluoride KUF_5 und $NaUF_5$ (?) hat Bolton[111]) durch Reduktion einer K- oder Na-haltigen Uranylfluoridlösung mit Ameisensäure oder Oxalsäure unter Einwirkung des Sonnenlichts als grüne Pulver erhalten. Das Kaliumsalz ist in Wasser unlöslich.

Die Doppelchloride und -bromide der Alkalimetalle haben die allgemeine Zusammensetzung R_2UCl_6 und R_2UBr_6. Dargestellt werden sie nach Moissan[128]) durch Überleiten von Chlor oder Brom über Urancarbid und Einwirkung der so gebildeten Tetrahalogenide auf geschmolzenes Alkalihalogenid bei Rotglut. Man kann hierfür natürlich auch die anderen für die Darstellung des Uranochlorids verwendbaren Verfahren (S. 903) benutzen. Auf diese Weise erhielten Moissan und später Aloy[129]) die Verbindungen Li_2UCl_6, Na_2UCl_6, K_2UCl_6, Na_2UBr_6 und K_2UBr_6. Sie bilden grüne Kristallmassen, die leicht Wasser anziehen, jedoch schwächer hygroskopisch sind als die einfachen Halogenide und sich daher zu allen Umsetzungen (Darstellung des metallischen Urans, der Sulfide, Phosphide usw.) besser eignen als jene.

Auch auf die Herstellung von Erdalkalikomplexen läßt sich das erwähnte Verfahren anwenden. Diese haben die Zusammensetzung $R^{II}UCl_6$, wo R^{II} Calcium, Strontium und Barium sein kann. Diese Verbindungen sind sehr hygroskopisch und gegen Wasser unbeständig. Die wässerigen Lösungen der Urano-Halogenkomplexe verhalten sich wie die der freien Halogenide.

Urandioxyd (Uranooxyd) UO_2. Das „schwarze" Oxyd bildet sich ganz allgemein aus den höheren Oxyden UO_3 und U_3O_8 bei hoher Temperatur. Wegen seiner außerordentlich großen Beständigkeit und seines metallischen Aussehens wurde es bis zu Péligots Arbeiten im Jahre 1842 als das Element selbst angesehen. Nach den von Mixter[130]) ermittelten thermischen Werten ergeben sich für UO_3 und UO_2 die Dissoziationswärmen:

$$2\,UO_3 \rightarrow 2\,UO_2 + O_2 - 75{,}3 \text{ Cal und}$$
$$UO_2 \rightarrow U + O_2 - 256 \text{ „ .}$$

Hiernach würde Urandioxyd erst bei extremen Temperaturen in Metall und Sauerstoff zerfallen können. Zimmermann[132]) hat in bezug auf den Vorgang $U_3O_8 \rightleftarrows UO_2$ gezeigt, daß dieser tatsächlich umkehrbar ist, daß die Gleichgewichte sich aber sehr langsam einstellen. Dasselbe fand Colani[109]), der die Dissoziationsdrucke von U_3O_8 im Temperaturbereich zwischen 625° und 1165° maß:

t	p	t	p
625°	15 mm	965°	169 mm
685°	21 „	990°	208 „
745°	29 „	1020°	201 „ (?)
800°	69 „	1055°	248 „
850°	108 „	1090°	253 „
880°	120 „	1125°	281 „
940°	157 „	1165°	315 „

Durch Extrapolation ergibt sich, daß die Sauerstofftension von U_3O_8 etwa bei 1400° bis 1500° eine Atmosphäre erreicht.

Leichter vollzieht sich die Reduktion der höheren Oxyde beim Glühen in Kohlendioxyd oder Stickstoff nach Zimmermann oder durch Schmelzen mit Borax über dem Gebläse, wie Hillebrand[131]) angibt. Man erhält so tief schwarze, oktaedrische Kristalle, die noch einige Prozente UO_3 enthalten.

Am leichtesten gewinnt man das Oxyd durch Erhitzen aus den Uranylsalzen oder unter Bedingungen, unter denen sich solche vorübergehend bilden, weil sie den mit dem Uranyl verbundenen negativen Rest sehr leicht abdissoziieren. So zeigte Oechsner de Coninck[135]), daß Uranylbromid UO_2Br_2 beim Erhitzen das Brom unter Bildung von UO_2 sehr leicht abspaltet und zuerst eine ziegelrote Modifikation des Oxyds liefert, die sich dann in die gewöhnliche schwarze verwandelt, während das beständigere Uranylchlorid unter gleichen Bedingungen das höhere Oxyd U_3O_8 liefern soll. Charakteristisch hierfür ist es auch, daß das Urandioxyd am einfachsten nach Ditte[114]) durch Glühen von U_3O_8 mit etwas Fluorwasserstoffsäure erhalten wird (Uranylfluorid zerfällt sehr leicht). Auf derselben Grundlage beruht die Darstellung durch Glühen eines Gemenges von U_3O_8 mit Ammoniumchlorid, wie sie zuerst von Péligot, dann von Smith und Matthews[133]) angegeben wurde. Die Ansicht[134]), die durch Verdampfen von Uranylchlorid mit Natrium- und Ammoniumchlorid nach einer Vorschrift von Wöhler erhaltene Substanz sei ein Oxynitrid, wurde von Hillebrand[11]) widerlegt. Colani[109]) konnte kristallinisches UO_2 durch Überleiten eines mit Wasser beladenen CO_2-Stromes über Na_2UCl_6 bei einer die Dunkelrotglut etwas übersteigenden Temperatur darstellen. Besonders schön, in glänzenden, schwarzen Würfeln wird es nach Hofmann und Höschele[152]) erhalten, wenn man 5 Teile Natriumuranat mit 20 Teilen wasserfreiem Magnesiumchlorid schmilzt.

Außerdem kann man UO_2 aus den höheren Oxyden durch Einwirkung reduzierender Mittel gewinnen, z. B. durch Glühen von U_3O_8 mit wasserfreier Oxalsäure und von Uranyloxalat unter Luftabschluß oder im Wasserstoffstrom, sowie durch Erhitzen von Uranylchlorid mit Magnesium oder Aluminium nach Oechsner de Coninck[141]). Beim Erhitzen der höheren Oxyde, sowie von Urano- und Uranylsalzen im Wasserstoffstrom auf hohe Temperatur entsteht stets UO_2[136, 137, 138, 139]).

Ein technisches Verfahren zur Darstellung von UO_2 aus Natriumuranat $Na_2U_2O_7$ durch Schmelzen mit Chlornatrium und Holzkohle, wie es in den Denver-Betriebsanlagen des National Radium Institute ausgeübt wird, beschreibt Parsons[140]). Bei diesem Verfahren, das die Gewinnung des Urans aus Carnotit zum Ziele hat, wird gleichzeitig die Vanadinsäure, die noch als Verunreinigung im Natriumuranat enthalten ist, abgetrennt und wiedergewonnen, da sie als Natriumvanadat in der Salzschmelze bleibt.

Urandioxyd tritt je nach der Darstellung in verschiedenen Modifikationen auf, entweder in Form deutlicher brauner bis tief schwarzer Kristalle oder als braunes bis schwarzes Pulver, das manchmal pyrophorische Eigenschaften hat. Außerdem kennt man eine unbeständige ziegelrote Modifikation. Hierüber liegen zahlreiche Einzelangaben vor, aus denen die Beziehungen der verschiedenen Formen nicht abgeleitet werden können. Für das spezifische Gewicht gibt Ebelmen[142]) 10,15 an (rote Modifikation aus Uranyloxalat und Wasserstoff), Aloy[138]) 10,94 bis 11,0 (Reduktion von UO_3 mit Wasserstoff). Hiermit stimmen Hillebrands[11]) sehr sorgfältige Bestimmungen überein, die $d_4 = 10{,}95$ bis 11,0 ergeben (Schmelzen von U_3O_8 mit Borax). Über die Kristallform findet man verschiedene Angaben. So spricht Aloy von orthorhombischen Kristallen des durch Erhitzen von UO_3 im Wasserstoffstrom erhaltenen Oxyds, während Hillebrand durch Schmelzen von UO_3 mit Borax und Hofmann und Höschele aus der Magnesiumchloridschmelze reguläre Kristalle erhielten. Es fehlt also noch an einer exakten Untersuchung über die verschiedenen Modifikationen des Urandioxyds, ihre Existenzbedingungen und ihre Kristallographie. Daß Urandioxyd mit Thoriumdioxyd isomorphe Mischungen gibt, geht aus den Versuchen von Hillebrand[11, 12]) mit Sicherheit hervor. Der Schmelzpunkt von UO_2 liegt nach Ruff und Goecke[94]) bei 2176° (im Stickstoff). Die magnetische Suszeptibilität beträgt nach den Messungen von Wedekind und Horst[143]) $\varkappa \cdot 10^6 = +7{,}51$, während Uranmetall nach Honda[144]) die viel niedrigere paramagnetische Suszeptibilität $+0{,}9 \times 10^{-6}$ besitzt. (Zum Vergleich: $\varkappa \cdot 10^6$ für $U_3O_8 = 0{,}95$, für $UO_3 = 1{,}08$.)

Amorphes, bei niedriger Temperatur dargestelltes Oxyd oxydiert sich beim Erhitzen in Luft und Sauerstoff leicht zu U_3O_8, kristallisiertes nimmt den Sauerstoff langsam auf. Wasserdampf wird bei Rotglut unter Bildung von U_3O_8 zersetzt (Regnault[145])), ebenso wirkt es nach Sabatier und Senderens[137]) bei 500° auf Stickstoffoxyd. Bemerkenswert ist es, daß sich Urandioxyd nach den Angaben von Smith und Shinn[146]) ebenso wie Molybdändioxyd (S. 527) in ammoniakalischer Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber auflöst:

$$UO_2 + 2Ag^{\cdot} + 2OH' \rightarrow UO_3 + 2Ag + H_2O.$$

Urandioxyd ist schwer zu Metall reduzierbar (siehe S. 884). Greenwood[147]) will die Reduktionstemperatur beim Erhitzen mit Kohle in der Weise messen, daß er das Gemisch im Vakuum elektrisch heizt und die Temperatur optisch feststellt, bei der eine durch Kohlenoxydentwicklung verursachte Druckerhöhung auftritt. Er findet für UO_2 1490°; es fragt sich jedoch, ob hierbei nicht die thermische Dissoziation eine Rolle spielt.

In verdünnten Säuren ist UO_2 sehr schwer löslich, abgesehen von Salpetersäure, die unter Oxydation zu sechswertigem Uran einwirkt. Löslichkeitsbestimmungen von Raynaud[148]) in HCl, HBr, H_2SO_4 und HNO_3 und von Colani[149]) haben keinen wissenschaftlichen Wert, da es sich hierbei nicht um wahre Lösungsgleichgewichte handelt, insofern U als $U^{\cdots\cdot}$ in Lösung geht, und außerdem die Darstellungsweise des Oxyds einen wesentlichen Einfluß auf die Angreifbarkeit ausübt. Es kann bei diesen Versuchen also nur von Auflösungsgeschwindigkeiten die Rede sein.

Uranohydroxyde. (Vgl. auch S. 974.) Alkalien (NaOH, KOH und NH_3) fällen aus den grünen $U^{\cdots\cdot}$-Lösungen ein voluminöses rotbraunes Hydroxyd, das beim Aufkochen dichter und dunkler wird. Solange es noch Alkali ent-

hält, oxydiert es sich an der Luft leicht zu $UO_2^{\cdot\cdot}$. Aus Silbernitratlösung scheidet der Niederschlag zunächst Silberoxyd ab, das dann unter Bildung von Uranylion in metallisches Silber übergeht (Isambert[150]). Durch Einwirkung von KOH oder NaOH auf kristallisiertes Uranosulfat entsteht nach Aloy[151]) ein schwarzes kristallinisches Hydroxyd $U(OH)_4$ (?), das sich vollständig auswaschen läßt, an der Luft längere Zeit haltbar ist und durch Erhitzen in U_3O_8 übergeht.

Urano-Ceroxyd (Uran-Cerblau). Eine interessante spinellartige Verbindung von Urandioxyd und Cerdioxyd haben Hofmann und Höschele[152]) beschrieben. Sie bildet sich, wenn man ein trockenes Gemisch von 5 Teilen Cersulfat und 2 Teilen Uranylsulfat mit überschüssigem wasserfreien Magnesiumchlorid im bedeckten Porzellantiegel mit starkem Teclubrenner im Hempelofen 15 Stunden lang erhitzt, neben glänzenden Periklaskristallen (MgO) in Form dunkelblauer Würfel, die durch Schlämmen mit 10proz. Salzsäure isoliert werden. Das Verhältnis $CeO_2 : UO_2$ ist in ihnen ungefähr 2 : 1. Die „konstitutive" Färbung läßt die sonst naheliegende Annahme einer isomorphen Mischung der beiden Oxyde als unwahrscheinlich kaum zu. Hydratisch kann man die Verbindung durch Fällen einer mäßig verdünnten wässerigen Lösung von 30 g Uranylnitrat und 45 g reinem Ceronitrat mit Ammoniak oder Kalilauge erhalten. Die zunächst abgeschiedene voluminöse Fällung von Uranat und Cerhydroxyd geht nach einiger Zeit offenbar durch wechselseitige Reduktion und Oxydation in ein tiefblaues Pulver über.

Uranosulfid (Uranodisulfid) US_2. Metallisches Uran vereinigt sich mit Schwefel bei etwa 500°, bei höherer Temperatur verbrennt es im Schwefeldampf und bildet das Disulfid (Péligot, Moissan). Hermann[112]) erhielt es durch mäßiges Erhitzen von Urantetrachlorid im Schwefelwasserstoffstrome, während Colani[109]) das Urano-Natriumchlorid Na_2UCl_6 in derselben Weise behandelte. Hierbei ist Feuchtigkeit auf das peinlichste auszuschließen. Man erreicht dies am vollkommensten, wenn man sorgfältig getrockneten Wasserstoff über ein im Darstellungsrohr befindliches Schiffchen mit Schwefel leitet und den so gebildeten Schwefelwasserstoff über das auf 500° oder höher erhitzte Schiffchen mit dem Doppelchlorid streichen läßt. Das Reaktionsprodukt wird schnell mit kaltem Wasser extrahiert. Man kann das Sulfid auch durch Schmelzen des Doppelchlorids mit gewissen Sulfiden, am besten mit Stannosulfid, erhalten, wobei man in einem sehr langsamen Strome absolut trockenen Wasserstoffs arbeitet. Bei nicht vollständigem Ausschluß der Feuchtigkeit entsteht viel Uranylsulfid.

Urandisulfid bildet ein schwarzes bis eisengraues, kristallinisches Pulver mit lebhaftem Metallglanz. Die Kristalle gehören dem tetragonalen System an (Messung von de Schulten bei Colani[109])). Sie schmelzen noch nicht bei 1000° bis 1100°. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Sulfid unter Funkensprühen. Salzsäure zersetzt es ziemlich schnell, Salpetersäure reagiert sehr heftig, Wasser greift es nur langsam an.

Ein **Uranooxysulfid** $US_2 \cdot UO_2 = UOS$ wurde zuerst von H. Rose[153]) dargestellt, dann von Hermann[112]) näher studiert. Es bildet sich beim Glühen von UO_2, U_3O_8 oder Ammoniumuranat im Schwefelwasserstoffstrom, auch beim Glühen der Oxyde mit Schwefel und Ammoniumchlorid, schließlich beim Glühen von Uranylsulfat mit Kaliumpentasulfid. Es ist ein bleigraues bis schwarzes Pulver, das sich wie das neutrale Sulfid verhält.

Uranoselenid (Urandiselenid) USe_2 wird nach Colani[109]) in derselben Weise dargestellt wie das Sulfid, am besten durch Einwirkung eines mit Selendämpfen beladenen Wasserstoffstromes auf das Urano-Natriumchlorid bei Dunkelrotglut. Bei höherer Temperatur und beim Fehlen eines Überschusses an Selen entsteht leicht U_2Se_3 (s. S. 901). Auch bei Einwirkung von Stannoselenid auf das Doppelchlorid gelingt die Darstellung leicht. Das Selenid bildet ein kristallinisches, schwarzes Pulver, dunkler als das Sulfid. Es tritt oft pyrophorisch auf und ist wesentlich empfindlicher gegen Sauerstoff als jenes.

Uranotellurid konnte Colani nicht erhalten (vgl. S. 901).

Uranonitrid U_3N_4. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf das Tetrachlorid wurde das Nitrid zuerst von Uhrlaub[134]) dargestellt; Colani[109]) gewann es in analoger Weise wie das Sulfid, Selenid usw. durch Erhitzen des Urano-Natriumchlorids im Ammoniakstrome bei Rotglut. Es bildet ein schwarzes, kristallinisches, leicht oxydierbares Pulver. Das Uranmetall reagiert, ebenso wie das Carbid, lebhaft mit Stickstoff oder Ammoniak unter Nitridbildung. Die katalysierende Wirkung des Urancarbids auf die Vereinigung des Wasserstoffs und Stickstoffs zu Ammoniak beruht nach der Auffassung von Haber und Greenwood[97]) auf der Bildung eines Urannitrids. Die Einwirkung von NH_3 auf Uranylchlorid gibt Oxynitride von schwankender Zusammensetzung (Smith und Matthews[133])).

Uranophosphid U_3P_4. Colani[109]) hat der Darstellung des Phosphids eine ausführliche Untersuchung gewidmet. Die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Urano-Natriumchlorid liefert eine sehr geringe Ausbeute, andere Verfahren, wie die Umsetzung des Doppelchlorids mit Aluminiumphosphid bei hoher Temperatur im Wasserstoffstrom, ferner die aluminothermische Reaktion zwischen U_3O_8, UO_3 oder Uranylpyrophosphat und Phosphor ergaben keine einheitlich geschmolzenen und aluminiumfreien Produkte. Das Phosphid, wie es aus Phosphorwasserstoff und dem Doppelsalz entsteht, ist kristallisiert, das nach den anderen Methoden gewonnene ein mikrokristallinisches, schwarzes Pulver. Es oxydiert sich an der Luft sehr langsam zu gelbem Uranylphosphat; durch Wasser wird es langsam zersetzt.

Uranoarsenid U_3As_4 läßt sich nach Colani[109]) nach den analogen Verfahren herstellen wie das Phosphid, nämlich aus Urano-Natriumchlorid und einem mit Arsendämpfen beladenen Wasserstoffstrome, durch Schmelzen des Doppelchlorids mit Natriumarsenid im Wasserstoffstrome oder aluminothermisch aus Uranoxyd, Arsentrioxyd und Aluminium. Im letzten Falle ist das Produkt meist stark aluminiumhaltig. Nach der ersten Methode erhält man stark lichtbrechende hexagonale Tafeln in geringer Ausbeute, sonst ein eisengraues Pulver oder eine silberweiße Schmelze.

Das geschmolzene Arsenid gibt schon beim schwächsten Anschlagen lange, sehr heiße Funken, eine Pyrophorität, wie sie von Moissan und von Chesneau am Urancarbid gleichfalls beobachtet wurde[54, 55, 56]).

Uranoantimonid. Ein wohldefiniertes Antimonid U_3Sb_4 konnte Colani[109]) durch Anwendung der zur Darstellung des Phosphids und Arsenids dienenden Methoden nicht erhalten. Bei niedrigerer Temperatur entstanden antimonreiche, pulverige bis schwammige Produkte, dagegen auf aluminothermischem Wege eine silberweiße geschmolzene Legierung, die beim Anschlagen Funken gibt.

Uranosulfit. Uranylsalze geben nach Brunck[154]) mit Natriumbisulfit einen rotbraunen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels unter Reduktion zu U···· löst. Beim Kochen einer solchen Lösung scheidet sich ein basisches Sulfit $UOSO_3 \cdot 2H_2O$ als graugrüner Niederschlag ab[161, 295]), der auch aus einer gesättigten Lösung von neutralem Natriumsulfit durch UCl_4-Lösung gefällt wird. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in schwefliger Säure.

Uranosulfat $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$. Die zahlreichen und zum Teil einander widersprechenden Angaben, die sich in der Literatur über Bildung, Existenzbedingungen und Eigenschaften dieser interessanten Verbindung finden, lassen sich schwer zu einem harmonischen Bilde zusammenfassen. Insbesondere sind die Beständigkeitsgrenzen der verschiedenen, in ihrer Individualität teilweise sicher erkannten, teilweise aber noch zweifelhaften Hydrate noch nicht zur Genüge erforscht, sodaß auf diesem Gebiete eine neue systematische Untersuchung ein Bedürfnis wäre.

Das wasserfreie Sulfat ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Die Hydrate werden im allgemeinen aus schwefelsauren Lösungen gewonnen, die entweder aus dem Uranylsulfat UO_2SO_4 durch Reduktion mit Alkohol und Belichtung oder mit anderen Reduktionsmitteln erhalten werden oder unmittelbar aus Uranooxyd und seinen Salzen, wie Uranochlorid oder Uranooxalat. Bekannt sind Hydrate des Sulfats mit 2, 4, 8 und 9 Molekeln Wasser. Ihre gegenseitigen Beziehungen lassen sich durch Löslichkeitsbestimmungen nicht mit Sicherheit festlegen, weil Wasser schon in konzentrierterer Lösung weitgehende hydrolytische Spaltung bewirkt. Außerdem scheint sowohl das Tetra- wie das Oktohydrat, die am häufigsten auftreten, die ausgesprochenste Neigung zur Bildung und Beibehaltung metastabiler Zustände aufzuweisen, sodaß die Lage der Umwandlungspunkte nur schwer zu erkennen ist. Erhitzt man das Oktohydrat $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, so läßt sich die Umwandlung in das Tetrahydrat nach Giolitti und Bucci[156]) zwischen 68 und 87° mikroskopisch beobachten. Da aber nach den Angaben derselben Autoren das Oktohydrat nur unterhalb 20°, oberhalb dieser Temperatur aber das Tetrahydrat stabil ist, so hat man es beim Erhitzen nur mit einer wahrscheinlich zufälligen Aufhebung der Metastabilität zu tun. Über die Beziehungen des 9-Hydrats zu den anderen Hydraten läßt sich auf Grund der Literatur nichts aussagen. Die Verhältnisse liegen hier wahrscheinlich ähnlich wie bei den entsprechenden Hydraten des Thoriumsulfats: $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $8H_2O$ und $9H_2O$, bei denen die gegenseitigen Beziehungen völlig geklärt worden sind, weil bei ihnen die Hydrolyse keine Rolle spielt und Überschreitungserscheinungen nicht in dem Maße auftreten, wie bei den Uranosulfaten. Wie dort das 8-Hydrat im ganzen Temperaturintervall, in dem es überhaupt auftritt, labil ist, so ist wahrscheinlich auch hier entweder das 8- oder das 9-Hydrat eine labile Form. Die Isomorphie zwischen den drei Uranosulfat-Hydraten und den entsprechenden Thoriumsulfat-Hydraten scheint mit Sicherheit festgestellt zu sein:

$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ isomorph $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hillebrand u. Melville*)[13]),
$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ „ $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Wyrouboff**)[158]),
$U(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ „ $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (Rammelsberg-Fock***)[159]).

*) Rhombisch bipyramidal.
**) Monoklin prismatisch.
***) Monoklin prismatisch. Es bleibt zweifelhaft, ob Rammelsberg nicht tatsächlich das Oktohydrat in Händen gehabt hat.

Dihydrat $U(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure scheidet eine nach Kohlschütter[157]) aus dem Oxalat hergestellte Uranosulfatlösung (s. unter Tetrahydrat) graue Nadeln des Dihydrats ab.

Tetrahydrat $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ wird nach Ebelmen[155]) aus der stark schwefelsauren Lösung von U_3O_8 nach Zusatz von wenig Alkohol beim Stehen im Sonnenlichte abgeschieden. In ähnlicher Weise verfahren Giolitti und Bucci[156]), indem sie vom Uranylsulfat ausgehen. Hierbei gelangen sie, ohne den Einfluß der Temperatur zu berücksichtigen, je nach Konzentration, Acidität und Alkoholzugabe, auch bei verhältnismäßig geringer Änderung dieser Bedingungen, bald zum Tetrahydrat, bald zum Oktohydrat, offenbar, indem der metastabile Zustand des ersten einmal aufgehoben wird, ein anderes Mal gewahrt bleibt. Aloy und Auber[121]) reduzieren eine 5 bis 10proz. neutrale Lösung von Uranylsulfat mit Natriumbisulfit, das sie in kleinen Anteilen zufügen, bis ein Niederschlag erscheint, der in einigen Tropfen Schwefelsäure gelöst wird, worauf die grüne Lösung mit dem gleichen Volum 90proz. Alkohol gefällt, die Fällung mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung bei mäßiger Wärme zur Kristallisation eingedampft wird. Sehr einfach verfährt Kohlschütter[157]), indem er vom Uranooxalat $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ ausgeht, dieses mit konzentrierter Schwefelsäure verreibt und den grauen Brei in Alkohol eingießt. Das Tetrahydrat setzt sich als blaugrünes, nach dem Waschen mit Alkohol und Äther fast weißes Pulver ab (a). Aus der verdünnt schwefelsauren Lösung dieses Salzes scheiden sich beim Eindampfen große, dunkelgrüne, orthorhombische Tafeln ab (b), die identisch sind mit dem von Hillebrand und Melville[13]) als isomorph mit $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ erkannten Uransulfat. Die Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Sulfats a, doch löst sich b nicht mehr in verdünnter Schwefelsäure. Etwas willkürlich nimmt Kohlschütter für b die polymere Formel $U_2(SO_4)_4 \cdot 8H_2O$ an, indem er darauf hinweist, daß sich aus den schwefelsauren Lösungen, die das Isomere auskristallisieren lassen, ein saures Sulfat $U_2(SO_4)_4 \cdot SO_4H_2$ gewinnen läßt. Giolitti und Bucci[156]) haben das dunkelgrüne Tetrahydrat überhaupt nicht erhalten können, während andere Darsteller es als die einzige Form beschreiben. Die grünen Kristalle des Tetrahydrats kristallisieren rhombisch-bipyramidal. Über Schwefelsäure geben die hellgrünen leicht ein Mol Wasser ab. In Wasser löst sich das Salz nur kurze Zeit klar auf; die Lösung trübt sich dann schnell unter Abscheidung basischer Sulfate und teilweiser Oxydation. Auch die schwefelsaure Lösung ist unbeständig.

Oktohydrat $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Für die Darstellung gibt Wyrouboff[158]) folgende Methode an: Man erhitzt Uranylsulfat oder U_3O_8 mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure und rührt mehrere Stunden. Der Brei wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst und das Sulfat mit Alkohol gefällt. Dieses wird bei 200° entwässert, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht. Andere Vorschriften geben Giolitti und Bucci (s. unter Tetrahydrat). Die kleinen, grünen, luftbeständigen Kristalle sind monoklin-prismatisch. Sie können nicht ohne teilweise Zersetzung völlig entwässert werden. Bei 200° verlieren sie nach Wyrouboff[158]) $7\frac{1}{2}$ Mol Wasser. Nach Giolitti und Bucci[156]) findet gegen 70° Umwandlung in das Tetrahydrat statt, gegen 300° hinterbleibt wasserfreies Uranosulfat, beim Glühen zunächst UO_2SO_4, dann U_3O_8; aus dem Gange der Entwässerungskurve

leiten G. u. B. noch die Existenz eines 7-, 3- und 2-Hydrates ab. Gegen Wasser verhält sich das 8-Hydrat wie das 4-Hydrat unbeständig.

Löslichkeit von Tetra- und Oktohydrat in Wasser. Infolge der großen Beständigkeit des Oktohydrats im metastabilen Gebiete haben Giolitti und Bucci[156]) seine Löslichkeit zwischen 18 und 93° messen können. Inwieweit diese Bestimmungen allerdings durch hydrolytische Spaltung beeinflußt sind, ist nicht zu übersehen. Ebenso liegen von denselben Autoren Löslichkeitsbestimmungen am Tetrahydrat vor, die sich auf das Intervall 24 bis 63° beziehen, in dem dieses Hydrat stabil ist.

$U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$		$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	
100 g der gesättigten Lösung enthalten g $U(SO_4)_2$			
18°	10,17	—	—
25—26°	13,32	24°	9,8
37°	19,98	37°	8,3
48,2°	28,72	48,2°	8,1
67°	36,8	63°	6,3
93°	63,2		

Wie ersichtlich, steigt die Löslichkeit des Oktohydrats ziemlich stark mit der Temperatur an, während die des Tetrahydrats fällt. Gleiche Löslichkeit

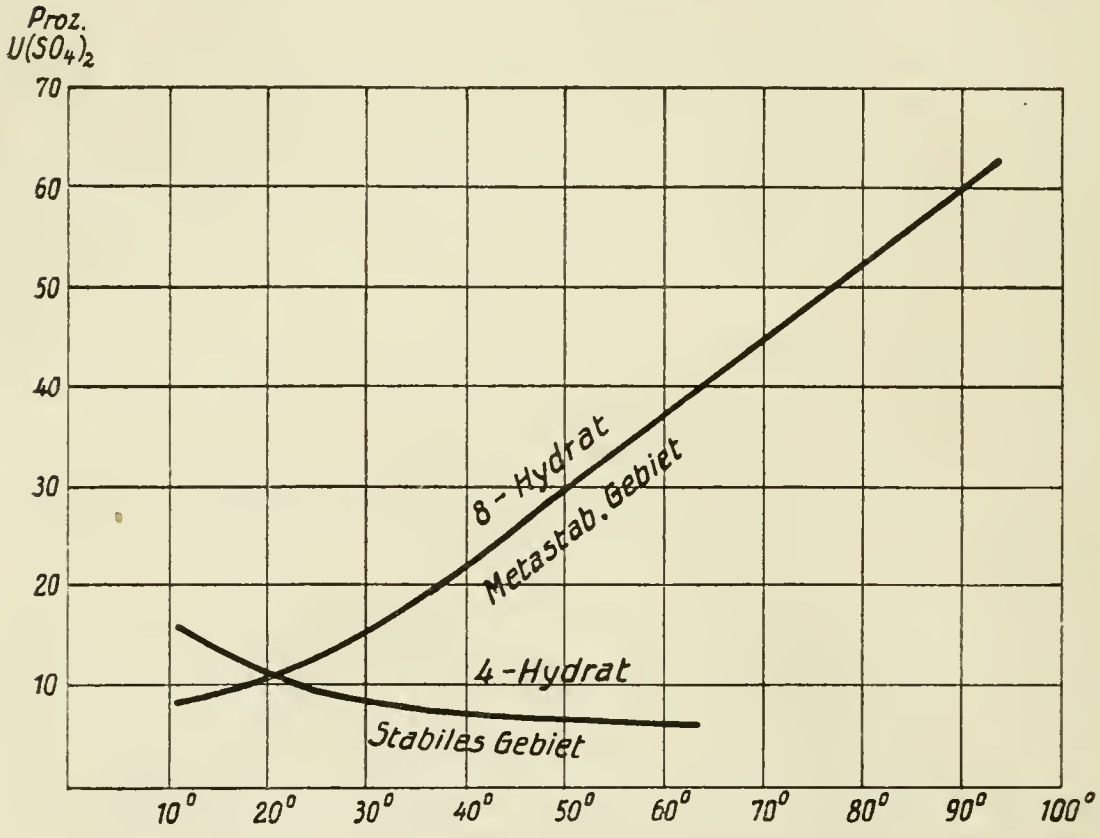


Fig. 37. Löslichkeit der Hydrate von $U(SO_4)_2$.

scheint bei etwa 20° vorzuliegen, sodaß diese Temperatur als der Umwandlungspunkt des 8-Hydrats in das 4-Hydrat anzusehen wäre. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Thoriumsulfat-Hydraten, sodaß auch in dieser Beziehung eine Analogie zwischen Uran und Thorium besteht. Es scheint, daß diese Analogie sich auch auf das Verhalten des wasserfreien

Sulfats erstreckt, das nach Angaben von Wyrouboff[158]) ebenso wie das wasserfreie Thoriumsulfat und die Sulfat-Anhydride der gesamten Gruppe der seltenen Erden sich in kaltem Wasser leicht löst. Ferner hat Oechsner de Coninck[160]) Löslichkeitsbestimmungen am Tetrahydrat veröffentlicht; sie beziehen sich auf tiefere Temperaturen (9° bis 13°), liegen also im Stabilitätsgebiet des 8-Hydrats. Auf die übliche Form umgerechnet, ergeben sie:

bei	9,1°	11,3°	13°	
	15,67	15,96	16,02	g $U(SO_4)_2$ in 100 g der gesättigten Lösung.

In einer etwa 7,5-normalen Schwefelsäure sinkt die Löslichkeit des Tetrahydrats bei 9,1° auf 12,37 Proz. Auf die von Oechsner de Coninck ausgeführten Dichtebestimmungen an Uranosulfatlösungen sei hier nur hingewiesen. Die Figur 37 zeigt die ungefähre Lage der Löslichkeitslinien des 8- und des 4-Hydrats.

Enneahydrat $U(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ wird nach Wyrouboff durch Reduktion von Uranylsulfat mit Natriumthiosulfat dargestellt. Der sich bildende Niederschlag soll in möglichst wenig Schwefelsäure gelöst und die Lösung über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht werden. Die grünen, monoklinprismatischen Kristalle sind isomorph mit $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (s. oben). Die älteren Angaben von Péligot und von Rammelsberg[161]) lassen nicht erkennen, welche Bedingungen für die Bildung des 9-Hydrats erforderlich sind. Nach Wyrouboff scheint eine sehr schwache Acidität der Lösung entscheidend zu sein. Das Salz verwittert leicht unter Abgabe eines Mols Wasser.

Saures Uranosulfat $U_2(SO_4)_4 \cdot H_2SO_4 = H_2U_2(SO_4)_5$. Wird der aus dem Oxalat und konzentrierter Schwefelsäure entstandene Brei in so wenig Wasser gegossen, als gerade zur Lösung hinreicht, so erstarrt die Masse unter Bildung des sauren Sulfats (Kohlschütter[157])).

Basische Uranosulfate. Schreitet die Hydrolyse bei stärkerer Verdünnung oder beim Erhitzen oder nach längerem Stehen bis zur Abscheidung basischer Sulfate fort, so bildet sich zunächst die Verbindung $UOSO_4 \cdot 2H_2O$ als hellgrüner, bisweilen seidenglänzender Niederschlag, der bei weitergehender Hydrolyse unter Dunkelfärbung immer basischer wird (Giolitti und Bucci[156])). Auch durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu Uranosulfatlösung kann man die basische Verbindung erhalten.

Komplexe Uranosulfate. Rammelsberg[161]) hat bei freiwilligem Verdunsten einer kalium- oder ammoniumhaltigen Lösung des Uranosulfats Kalium-Uranosulfat $K_2U(SO_4)_3 \cdot H_2O$ und Ammonium-Uranosulfat $(NH_4)_4U(SO_4)_4$ erhalten. Kohlschütter[157]) gibt dem K-Salz die Formel $K_2U(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, dem NH_4-Salz die Formel $(NH_4)_8U(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$; jenes bildet silberglänzende Schuppen, dieses tiefgrüne, harte, glänzende Pyramiden. Beide Komplexe werden von Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung von basischem Sulfat zersetzt.

Uranodithionat[162]). Aus Uranochloridlösungen werden durch Zusatz von Natriumdithionat basische Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Uranoselenat[158]) ist sehr unbeständig und kann nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

Uranomolybdat. Eine wässerige Lösung von UCl_4 gibt mit Ammoniummolybdat einen grünschwarzen Niederschlag, solange $U^{\cdots\cdot}$ im Überschuß ist; gleichzeitig wird die Lösung durch Reduktion des Molybdäns blau. Setzt

man einen Überschuß des Molybdats zu, so erhält man einen blauen Niederschlag, ein Gemenge von Molybdänblau und Uranylmolybdat (Rammelsberg). Durch Reduktion von Uranylmolybdat mit Alkohol[168]) erhält man ebenfalls Uranomolybdat (siehe S. 947).

Uranowolframat. Ammoniumwolframat fällt aus einer Lösung von UCl_4 einen bräunlichen Niederschlag (Rammelsberg). Von Gibbs[169]) sind komplexe Uranowolframate durch Einwirkung von Parawolframaten auf Uranosulfat dargestellt worden; nämlich $12Na_2O \cdot 6UO_2 \cdot 8WO_3 \cdot 25H_2O$, $9K_2O \cdot 6UO_2 \cdot 8WO_3 \cdot 34H_2O$ und ein entsprechendes Ammoniumsalz; es sind dunkelolivgrüne, kristallinische Pulver.

Uranonitrat. Benrath[404]) stellte aus einer alkoholischen Lösung von Uranylnitrat ein hellgrünes basisches Uranonitrat durch kurzes Belichten und schnelles Abfiltrieren des zuerst entstehenden Niederschlages dar.

Uranophosphate. Die Phosphate und Doppelphosphate des vierwertigen Urans sind von Colani[163]) in einer erschöpfenden und experimentell ausgezeichneten Arbeit auf das eingehendste untersucht worden. Zahlreiche kristallographische Messungen, die im folgenden nicht wiedergegeben werden, wurden von de Schulten ausgeführt.

a) Normale Phosphate. $U_3(PO_4)_4 = 3UO_2 \cdot 2P_2O_5$. Man fällt in einer CO_2-Atmosphäre eine Lösung von Uranochlorid mit Trinatriumphosphat, der voluminöse Niederschlag wird im Wasserstoffstrom schwach geglüht. Bei mäßiger Rotglut in einem mit HCl-Dämpfen beladenen CO_2-Strom geglüht, geht das amorphe Phosphat in ein mikrokristallinisches, grünes Pulver über; in diesem, wie in anderen Fällen, dienen die HCl-Dämpfe als Mineralisator (Colani).

Ein basisches Phosphat $U_2O(PO_4)_2 = 2UO_2 \cdot P_2O_5$ stellte Chastaing[164]) durch Fällen einer Uranochloridlösung mit Na_3PO_4 oder $Na_4P_2O_7$ im Überschuß dar. Auf diese Weise werden amorphe, wasserhaltige Niederschläge gewonnen. Kristallinisch kann man es nach Colani erhalten, wenn man Uranylpyrophosphat im Wasserstoffstrom reduziert und das entstandene hellgrüne, amorphe Pulver im Chlorwasserstoffstrom mineralisiert; es wird mit Salpetersäure in der Kälte behandelt, um beigemengtes Uranooxyd zu entfernen, und bildet dann ein mikrokristallinisches, dunkelgrünes Pulver.

Chlorophosphat $UClPO_4 = 3UO_2 \cdot 2P_2O_5 \cdot UCl_4$. Diese Verbindung, die dem natürlichen Wagnerit an die Seite zu stellen ist, entsteht nach Colani durch Einwirkung von dampfförmigem Uranochlorid auf Metaphosphorsäure oder auf ein Uranophosphat nach Luftverdrängung durch Kohlendioxyd in Form rhombischer, grüner Kristalle, deren Achsenverhältnisse in naher Beziehung zu denen des Calcium-Wagnerits stehen.

Saures Uranophosphat $UH_2(PO_4)_2 = UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ fällte Rammelsberg[161]) mit Na_2HPO_4 aus Uranochloridlösung, Chastaing[164]) mit überschüssigem $NaPO_3$. Den gallertartigen Niederschlag kann man nach Aloy[71]) durch wiederholtes Ausfrieren kristallinisch machen; er entspricht dann der Zusammensetzung $UH_2(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$.

b) Pyrophosphate. Das nach Rammelsberg durch Fällen einer Uranochloridlösung mit $Na_4P_2O_7$ erhaltene gelatinöse Pyrophosphat soll die Zusammensetzung $UP_2O_7 \cdot 3H_2O = UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ haben. Wasserfrei erhielt es Colani beim Glühen von saurem Uranophosphat $UH_2(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (s. oben) im CO_2-Strom oder besser bei der Reduktion von saurem Uranylphosphat $UO_2H_4(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ im Wasserstoffstrom. Kristallinisch

wird es durch Erhitzen im HCl-Strom, oder wenn man in gleicher Weise Uranylmetaphosphat mineralisierend behandelt, schließlich auch bei der Einwirkung der Dämpfe von Phosphoroxychlorid auf irgendein Oxyd oder Phosphat des Urans. Die Kristalle, die fast farblos sind, sind nicht gut ausgebildet.

c) Metaphosphat $U(PO_3)_4 = UO_2 \cdot 2P_2O_5$. Das von Hautefeuille und Margottet[165]) zuerst durch Zusammenschmelzen von Uranooxyd oder -phosphat mit Metaphosphorsäure dargestellte Metaphosphat wurde von Colani eingehend untersucht. Die Schmelze wird am besten in einem Goldtiegel im CO_2-Strom ausgeführt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Salpetersäure ausgekocht. Bei dieser Darstellung kann man auch vom sechswertigen Uran ausgehen, also Uranylphosphat oder Uranylnitrat mit Metaphosphorsäure in Reaktion bringen, wobei Sauerstoff entbunden wird. Im Gegensatz zu der Annahme von Hautefeuille und Margottet entsteht hierbei nur Uranometaphosphat, ebenso, wenn man nach Johnsson[166]) Uranylsulfat mit Metaphosphorsäure verschmilzt. Infolgedessen ist die Existenz der von den genannten Forschern angegebenen Uranylphosphate $UO_3 \cdot 3P_2O_5$ und $UO_3 \cdot 2P_2O_5$ wenig wahrscheinlich. Das Uranometaphosphat bildet smaragdgrüne, rhombische Kristalle von der Dichte 3,9 bei 0°. Bemerkenswert ist, daß, wie es scheint, eine vollkommene Isomorphie zwischen dem Uranometaphosphat und dem Thoriummetaphosphat[167]) besteht. Man kann homogene Mischungen beider in jedem Verhältnis aus geschmolzener Metaphosphorsäure kristallisieren lassen (Colani). Bei sehr hoher Temperatur schmilzt das Uranometaphosphat und verliert Phosphorsäureanhydrid unter Bildung von Pyrophosphat. Beim Glühen im Wasserstoffstrom entweicht Phosphor und Phosphorwasserstoff. Säuren, selbst konzentrierte, greifen nicht an, Alkalilaugen nur oberflächlich beim Kochen, dagegen zersetzt schmelzendes Alkali. Schmelzende Alkalichloride reagieren im trockenen CO_2-Strom unter Bildung von Doppelphosphaten und von Phosphoroxychlorid.

Komplexe Uranophosphate wurden durch Zusammenschmelzen von Alkaliphosphaten, auch unter Zusatz von Alkalichlorid als Schmelzmittel, mit einem Überschuß von Uranooxyd, im Kohlendioxydstrom von Colani[163]) dargestellt:

Uranokaliumphosphate. $K_2U(PO_4)_2 = UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot K_2O$ aus Kaliummetaphosphat; rhombische, blaßgrüne Kristalle, löslich in konzentrierten Säuren. — $K_{12}U_3(PO_4)_8 = 3UO_2 \cdot 4P_2O_5 \cdot 6K_2O$ aus Kaliumpyrophosphat; grüne Blättchen. — $KU_2(PO_4)_3 = 4UO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot K_2O$ entsteht durch Einwirkung von K_2HPO_4 auf einen geringen Überschuß des Doppelchlorids K_2UCl_6; es bildet sehr kleine, trikline, dunkelgrüne Kristalle, die in Säuren unlöslich sind.

Uranonatriumphosphate. $NaU_2(PO_4)_3 = 4UO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot Na_2O$, aus Natriummetaphosphat mit einem Überschuß von UO_2, bildet monokline Kristalle. Auf dieselbe Weise, aber bei Verminderung der Metaphosphatmenge oder besser durch Einwirkung eines Mols $2UO_2 \cdot P_2O_5$ auf 1 Mol Natriumpyrophosphat entsteht $Na_2U(PO_4)_2 = UO_2 \cdot P_2O_5 \cdot Na_2O$ in rhombischen, smaragdgrünen Kristallen. — $Na_{12}U_3(PO_4)_8 = 3UO_2 \cdot 4P_2O_5 \cdot 6Na_2O$, aus Natriumpyrophosphat, bildet rhombische, durchsichtige, grüne Kristalle.

Uranoerdalkaliphosphate werden nach Colani am besten durch Schmelzen von Uranmetaphosphat mit einem Überschuß im HCl-Strom ent-

wässerten Erdalkalichlorids gewonnen, indem man die Schmelze mit Wasser und verdünnter Salzsäure auszieht. Sie haben die Zusammensetzung $R^{II}U(PO_4)_2$, wo R^{II} = Ca, Sr, Ba ist. Das Calciumsalz kristallisiert monoklin, das Strontiumsalz rhombisch, das Bariumsalz bildet kleine Blättchen mit hexagonalem Umriß.

Uranoarsenat $UH_2(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ bildet sich nach Aloy[151]) aus Uranohydroxyd und verdünnter kalter Arsensäure. Die blaßgrünen Nadeln sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Arsensäure. Ein Hydrat mit $4H_2O$ soll durch doppelte Umsetzung aus Uranosalz und Alkaliarsenat entstehen (Rammelsberg[161])).

Uranoantimonat. Rammelsberg beschrieb ein Metaantimonat, das durch Fällen von Uranochloridlösung mit Natriummetaantimonat als in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten wird.

Uranooxalat und dessen Komplexe. Das Uranooxalat verdient wegen seiner großen Beständigkeit, seiner Fähigkeit, Komplexe mannigfacher Art zu bilden, sowie wegen der Ähnlichkeit seines Verhaltens mit dem des Thoriumoxalats, ein ganz besonderes Interesse.

Für die Darstellung des Uranooxalats $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ kann man von einer Uranosalzlösung ausgehen und diese mit Oxalsäure fällen[107, 170]). Versetzt man salzsaure Uranolösung mit einer gesättigten Oxalsäurelösung, so scheidet sich ein dichter, grauer Niederschlag aus, der bald dunkelgrün und kristallinisch wird[122, 157]). Man kann auch Uranohydroxyd auf Oxalsäure einwirken lassen[121, 151]). Andererseits führt die Reduktion von Uranylsalzen mit Oxalsäure zum Uranooxalat. Seekamp[171]) hat zuerst beobachtet, daß Uranylsalze durch Oxalsäure unter der Einwirkung des Sonnenlichtes unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zu Uranosalzen reduziert werden. Diese „Photokatalyse" ist ein spezieller Fall einer großen Reihe ähnlicher Einwirkungen, bei denen Oxydations-Reduktionsvorgänge durch $UO_2^{\cdot\cdot}$ beschleunigt werden (siehe S. 923). Kohlschütter und Rossi[122]) und Kohlschütter[157]) haben dem Uranooxalat eine eingehende Untersuchung gewidmet. Wird Uranochloridlösung mit viel überschüssiger Oxalsäure versetzt, so entsteht zunächst eine

Uranooxalsäure $U_2(C_2O_4)_4 \cdot C_2O_4H_2 \cdot 8H_2O = H_2U_2(C_2O_4)_5 \cdot 8H_2O$, nach dem Waschen mit Oxalsäure, Alkohol und Äther ein fast weißes Pulver. Durch Einwirkung von Wasser oder verdünnten Säuren geht es in das normale

Uranooxalat $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ über, das je nach der Art der Darstellung große grüne Würfel oder Prismen bildet. Es ist in verdünnten Säuren in der Kälte unlöslich. Konzentrierte Salzsäure löst es in der Hitze zu einer dunkelgrünen Lösung, die gegen Sauerstoff völlig beständig ist, also nicht mehr die wesentlichste Eigenschaft einer $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Lösung zeigt. Aus ihr scheiden sich über Schwefelsäure feine Nädelchen eines Trioxalodiuranochlorids $U_2(C_2O_4)_3Cl_2 \cdot 12H_2O$ ab, das mit Wasser unter Salzsäureabspaltung zerfällt. In gleicher Weise entsteht aus der salzsauren Lösung des Oxalats durch vorsichtiges Zufügen von Schwefelsäure ein Trioxalouranosulfat $U_2(C_2O_4)_3SO_4 \cdot 12H_2O$ als graugrüner Niederschlag, der mit Wasser, wie das Chlorid, die Säure abspaltet. Kocht man dagegen das Oxalat einige Zeit mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich Oxalouranosulfat $U_2(C_2O_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; diese Verbindung ist gegen Wasser vollkommen beständig. Durch energischere Anwendung von Schwefelsäure geht das Oxalat in das Uranosulfat $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ über (s. S. 911).

Für das Uranooxalat machen diese Umwandlungen, bei denen die Oxalatoreste stufenweise durch Cl' oder SO_4'' ersetzt werden, die doppelte Formel $U_2(C_2O_4)_4$ wahrscheinlich; es dürfte sich hier im Sinne A. Werners um mehrkernige Verbindungen mit komplexem Oxalato-Kation handeln, die auch beim Thoriumoxalat und den Oxalaten der seltenen Erden überhaupt bekannt sind.

In einer anderen Reihe komplexer Uranooxalate ist $U(C_2O_4)_n$ Anion. Kohlschütter stellte fest, daß sich Uranooxalat leicht in Alkalioxalaten auflöst, sich also auch in dieser Beziehung wie Thoriumoxalat verhält. Diese Lösungen fluoreszieren grünrot und sind auch beim Eindampfen vollkommen beständig.

Uranokaliumoxalat $2\,U(C_2O_4)_2 \cdot 4\,K_2C_2O_4 \cdot 10\,H_2O = UK_4(C_2O_4)_4 \cdot 5\,H_2O$ wird durch Fällung mit Alkohol oder durch Eindampfen einer Lösung von 5 g Uranooxalat in einer 4 g Kaliumoxalat enthaltenden Lösung in Form grauer hexagonaler Tafeln erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Läßt man die Lösung langsam im Vakuum eindunsten, so kristallisiert, schwerer löslich als jenes, das oxalatärmere Salz $2\,U(C_2O_4)_2 \cdot 3\,K_2C_2O_4 \cdot 8\,H_2O = U_2K_6(C_2O_4)_7 \cdot 8\,H_2O$ in grünen Prismen aus. Diese hydrolytische Spaltung geht noch weiter beim Kochen des letzten Salzes mit Wasser oder beim Versetzen der verdünnten Lösung des Tetrakaliumoxalats mit Salzsäure. Es bildet sich hierbei der Komplex $2\,U(C_2O_4)_2 \cdot K_2C_2O_4 \cdot 8\,H_2O = U_2K_2(C_2O_4)_5 \cdot 8\,H_2O$ als graugrünes, kristallinisches Pulver. Dieses Endprodukt der Reihe könnte als das Kaliumsalz der im freien Zustande dargestellten Uranooxalsäure $U_2H_2(C_2O_4)_5 \cdot 8\,H_2O$ (s. v. S.) angesehen werden; doch lassen sich die beiden Verbindungen nicht ineinander überführen.

Wird eine Lösung des K-Salzes $UK_4(C_2O_4)_4 \cdot 5\,H_2O$ mit einer zur Fällung nicht ganz hinreichenden Menge Bariumchlorid versetzt, so scheiden sich rotviolette Kristalle des Uranobariumoxalats $2\,U(C_2O_4)_2 \cdot 4\,BaC_2O_4 \cdot 12\,H_2O = UBa_2(C_2O_4)_4 \cdot 6\,H_2O$ aus.

Auffallend ist die graue bis rotviolette Färbung einiger dieser komplexen Oxalate, während andere die grüne Eigenfarbe des $U^{\cdots}$-Ions zeigen. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß es sich hier um Vertreter zweier strukturisomeren Reihen handelt, von denen die einen, wie Kohlschütter annehmen möchte, eine offene Kette, z. B. $C_2O_4\begin{<}{UC_2O_4Cl}{UC_2O_4Cl}$, die anderen eine zyklische Struktur, z. B. $C_2O_4\begin{<}{UC_2O_4}{UC_2O_4}C_2O_4$ besäßen.

Über Komplexe mit anderen organischen Säuren: Aminoessigsäure, Asparaginsäure, Malonsäure, Phthalsäure und Trichloressigsäure siehe [231]), über Urano-Acetylacetonat siehe [383]), über Urano-Nitrosophenylhydroxylamin [405]).

Verbindungen aus vier- und sechswertigem Uran.

Außer den beiden Grenzoxyden UO_2 und UO_3 sind noch die beiden Zwischenoxyde U_2O_5 und U_3O_8 bekannt. Außerdem existiert das Chlorid des fünfwertigen Urans UCl_5. Bei diesen Verbindungen bleibt es zweifelhaft, ob sie nicht als in bestimmten Temperaturintervallen beständige Gleichgewichte von U^{VI} und U^{IV} anzusehen sind.

Uranpentachlorid UCl_5. Das Chloridgemisch, das bei der Einwirkung von Chlor auf metallisches Uran oder ein Gemenge eines Uranoxyds mit Kohle nach Roscoe[172]) entsteht, enthält hauptsächlich UCl_4 neben wenig UCl_5. Nach Angaben von Ruff und Heinzelmann[173]) soll man zur Gewinnung von reinem Pentachlorid dieses Gemisch in dem einen Schenkel eines knieförmig gebogenen Rohres langsam erhitzen, in dessen anderem Schenkel flüssiges Chlor kondensiert ist, das auf 0^0 gehalten wird. In Anbetracht des hohen Chlordruckes der Verbindung kommt es offenbar darauf an, die Chlorierung bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen. Andere Chlorierungsmethoden, wie die von Camboulives[117]) mit Chlorkohlenstoff aus UO_3 bei 360^0, führen immer nur zu einem Gemisch von UCl_4 und UCl_5. Siehe auch die Angaben von Michael und Murphy[179]) und von Bourion[180]) über die Chlorierung von UO_2 und U_3O_8 mit CCl_4 oder mit SCl_2 bzw. S_2Cl_2.

Das Pentachlorid bildet, langsam sublimiert, lange Nadeln, die im auffallenden Lichte metallgrün, im durchfallenden rubinrot erscheinen, oder ein braunes, kristallinisches Pulver, das sehr hygroskopisch ist. Es dissoziiert schon bei Zimmertemperatur langsam in UCl_4 und Cl. In Wasser löst es sich unter Zischen und momentaner Hydrolyse unter Abscheidung von $U(OH)_4$. Es ist löslich in vielen organischen Lösungsmitteln. Mit Fluor und mit wasserfreier Flußsäure geht das Pentachlorid in UF_4 und UF_6 über (siehe S. 903 und 930), wie Ruff und Heinzelmann zeigen. Die Annahme liegt also nahe, daß schon das Pentachlorid binär konstituiert ist: $2\,UCl_5 = UCl_4 \cdot UCl_6$, also das im freien Zustande nicht bekannte Hexachlorid enthält. Siehe auch[174, 175]).

Uranpentoxyd $U_2O_5 = UO_2 \cdot UO_3$. Die Existenz dieses Oxyds wurde von den älteren Autoren meist bezweifelt, so z. B. von Zimmermann[132]); doch scheint nach neueren Versuchen eine solche Verbindung zu entstehen, wenn man Uranylsalze oder Ammoniumuranat bei gemäßigtem Luftzutritt oder im Kohletiegel glüht[163, 176, 177]). Auch bei der Elektrolyse von Uranylnitrat soll es sich bilden (Oechsner de Coninck und Camo[178])). Die Versuche von Schwarz[401]) über die Dissoziationsdrucke von U_3O_8 scheinen die Beständigkeit von U_2O_5 endgültig zu erweisen. Es wird als schwarzes Pulver oder als glasartige, schwarze Masse beschrieben. Bei sehr hoher Temperatur entsteht durch Wasserstoffreduktion UO_2. Von Säuren wird es zu Urano- und Uranylion gelöst.

Uranoktoxyd (grünes Urani-Uranooxyd, Uranoxyduloxyd, Urano-Uranat) $U_3O_8 = UO_2 \cdot 2\,UO_3$ oder $U(UO_4)_2$ entspricht der Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Uranpecherzes in seiner reinsten Form (vgl. S. 884). Es entsteht, wenn man Uransalze mit flüchtigem Säurerest oder Ammoniumuranat auf Gebläsetemperatur erhitzt; unter diesen Umständen ist es sehr beständig und kann daher die quantitativ-analytische Bestimmungsform für das Uran bilden. Bei starkem Glühen an der Luft verliert das Oxyd durch die Wirkung der Flammengase Sauerstoff[401]). Bei der Darstellung von reinem U_3O_8 ist zu berücksichtigen, daß die „reinen" Uranylsalze des Handels, Uranylnitrat oder -acetat, häufig Alkali enthalten, das beim Glühen in das Oxyd übergeht. Nach McCoy und Ashman[181]) soll man Uranylnitrat mehrfach umkristallisieren, dann unterhalb Rotglut zu orangefarbenem UO_3 zersetzen und dieses auf 700^0 erhitzen, um völlig reines Oxyduloxyd zu erhalten. Giolitti und Tavanti[72]) empfehlen die unreinen Uranylsalze zu glühen, wobei ein mit Alkalipyrouranat verunreinigtes Oxyd

entsteht, dieses mit Wasserstoff zu reduzieren, das Reduktionsprodukt in Salpetersäure zu lösen und durch eine Reihe von Fällungen mit Ammoniak in Ammoniumuranat überzuführen, das beim Glühen reines U_3O_8 hinterläßt.

Die Farbe des Oxyds ist je nach der Darstellung grün bis tiefschwarz, der Strich auf unglasiertem Porzellan stets grün[132, 136, 182]). Die Dichte gibt Karsten zu 7,193, Ebelmen[22]) zu 7,31 an. Die spezifische Wärme beträgt nach Donath[79]) 0,07979; Messungen bei tiefen Temperaturen durch Russell[183]) zeigen einen starken Abfall des Wertes:

zwischen 0^0 und $-77^0 = 0{,}0616$; zwischen -78^0 und $-190^0 = 0{,}0428$.

U_3O_8 ist paramagnetisch (siehe UO_2 S. 907). Als gepreßtes Pulver ist es ein Nichtleiter der Elektrizität (Streintz[184])).

Bei sehr hoher Temperatur geht U_3O_8 in U_2O_5 über, bei Reduktion im Wasserstoffstrom in UO_2. Die Sauerstoff-Dissoziationsspannung ist von Colani[163]) im Vakuum zwischen 625^0 und 1165^0 gemessen worden:

t	mm Hg	t	mm Hg	t	mm Hg
625^0	15	880^0	120	1055^0	248
685^0	21	940^0	157	1090^0	253
745^0	29	965^0	169	1125^0	281
800^0	69	990^0	208	1165^0	315
850^0	108	1020^0	201 (?)		

(Siehe auch die Versuche von Schwarz[401]).)

Thermische Werte findet man bei Mixter[130]), nämlich:

$$3U + 4O_2 \rightarrow U_3O_8 + 845{,}2 \text{ Cal},$$
$$3UO_2 + O_2 \rightarrow U_3O_8 + 75{,}3 \text{ „}$$

Geglühtes U_3O_8 löst sich sehr langsam in Mineralsäuren. Nach älteren Angaben wird durch Behandlung mit Salzsäure hauptsächlich UO_3 ausgezogen, während UO_2 zurückbleibt. Die gleiche Zersetzung erfährt das Oxyd mit Ammoniumcarbonat. Diese Reaktionen weisen darauf hin, daß das Oxyd U_3O_8 als lose spinellartige Verbindung — oder feste Lösung? — von UO_3 und UO_2 anzusehen ist. Jedenfalls läßt sich die von Groth für das Uranpecherz aufgestellte Formel $U^{IV}(U^{VI}O_4)_2$, also die eines Urano-Uranates, durch chemische Gründe nicht stützen.

Ein anderes Urano-Uranioxyd U_7O_{20} soll sich nach Zimmermann[185]) als amorphes, schwarzes Pulver bilden, wenn Uransulfid lange Zeit hindurch bei Luftabschluß unter Schwefelammonium bleibt.

Violette Uranhydroxyde. Ebelmen[22]) beschrieb als „Urano-Uranihydroxyd" einen violetten Niederschlag, der sich bei Belichtung einer Lösung von Uranyloxalat bildet. Dieselbe Erscheinung tritt nach Aloy[69]) auf, wenn eine mit Äther versetzte Uranylacetatlösung kurze Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Ebelmen betrachtete diese Niederschläge als Hydrate des Oxyds U_3O_8.

Näher untersucht wurde dieser Reduktionsvorgang von Aloy und Rodier[403]). Hiernach bilden sich die violetten Verbindungen unter der Wirkung des Sonnenlichts, am schnellsten bei Einwirkung ultravioletter Strahlung, ganz allgemein, wenn man Uranylsalzlösungen von höchstens 5 Proz. Gehalt in Gegenwart einer leicht oxydierbaren Substanz, wie Alkohol, Äther, Aldehyd, Glucose, Weinsäure oder Oxalsäure belichtet, oder auch unmittelbar ohne Zusatz eines Reduktionsmittels beim Erwärmen von Uranyllösungen mit

Uranosalzen. In jedem Falle enthalten die violetten Niederschläge noch in verschieden hohem Maße gebundene Säure, die aber durch Waschen mit heißem Wasser entfernt werden kann. Es entsteht dann ein grünes Hydrat $U_3O_8 \cdot 2H_2O$.

Verbindungen des sechswertigen Urans. Uranylverbindungen.

In der allgemeinen Übersicht über den chemischen Charakter der Verbindungen des Urans (S. 889) ist bereits bemerkt worden, daß das Uranatom seine sechs Valenzen nur mit dem elektronegativsten Element, dem Fluor, zu einer sauerstoffreien Verbindung, dem Uranhexafluorid, absättigen kann. Alle anderen Verbindungen dieser höchsten Oxydationsstufe leiten sich entweder vom Urantrioxyd UO_3 unter Substitution eines Sauerstoffatoms durch Säurereste ab, wie UO_2Cl_2, $UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4, $UO_2(C_2H_3O_2)_2$ (Uranylsalze), oder das Urantrioxyd verhält sich als Säureanhydrid (Uransäure) und bildet Uranate, unter denen die des „Pyrotypus" von der Form $R_2U_2O_7$ die beständigsten sind. (Über das physikochemische Verhalten der Uranylsalze in Lösung und ihre Komplexe s. S. 929).

Der Vorgang $UO_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Wie bereits erwähnt, werden $UO_2^{\cdot\cdot}$-Lösungen durch Reduktionsmittel, wie Kupfer oder Zink in saurer Lösung, gasförmigen Wasserstoff (bei Gegenwart von Platinschwarz), Bisulfit, Hydrosulfit, Oxalsäure, Alkohol und andere organische Reduktionsmittel oder durch kathodische Elektroreduktion zu $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Lösungen reduziert. Andererseits sind diese starke Reduktionsmittel, schon gegen den Luftsauerstoff unbeständig und gehen in $UO_2^{\cdot\cdot}$-Lösungen über. Uranosulfat fällt Gold und Silber aus ihren Lösungen in Form metallischer Pulver, ebenso werden Kupferlösungen zu metallischem Kupfer oder in Gegenwart von Chloriden oder Bromiden zu Cuprochlorid oder -bromid reduziert. Bei beiden entgegengesetzten Vorgängen wirken gewisse Metalle und Metallionen positiv katalysierend; diese Wirkung übt z. B. Platin, besonders als Platinschwarz aus. Auch durch Gegenwart von Spuren von Eisen- und namentlich von Kupfersalzen wird die Oxydationsgeschwindigkeit von $U(SO_4)_2$ erhöht (Luther und Mitchie[187]). Nach Arendt und Knop[120]) werden sogar Uranochloridlösungen durch gasförmigen Sauerstoff überhaupt nicht meßbar oxydiert, wenn sie frei von Eisen sind. Mac Coy und Bunzel[186]) zeigten dagegen, daß Schwefelsäure den Oxydationsvorgang $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow UO_2^{\cdot\cdot}$ verlangsamt und daß seine Geschwindigkeit dem Quadrate der Konzentration der H-Ionen nahezu umgekehrt proportional ist.

Das Oxydationspotential. Wie Luther und Mitchie[187]) und später Titlestad[188]) festgestellt haben, entspricht der Vorgang

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4H^{\cdot} \rightleftarrows U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O + 2F,$$

wenn er an einer indifferenten Elektrode stromliefernd wirkt, vollkommen der theoretischen Forderung:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[UO_2^{\cdot\cdot}][H^{\cdot}]^4}{[U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}]},$$

so daß die gemessenen Potentiale die richtigen, umkehrbaren und von der Elektrode unabhängigen Potentiale des Oxydations-Reduktionsvorganges sind.

Aus Messungen an der Kette

Pt(plat.) | UO_2SO_4, $U(SO_4)_2$, H_2SO_4 | H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg

ergibt sich bei Zimmertemperatur das Normalpotential $\varepsilon_0^h = +0{,}419$ Volt bei Luther und Mitchie, während Titlestad, dessen Messungen ebenso wie diejenigen von Mc Coy, Bunzel und Evans[186]) gegen die 0,1 n.-Calomelelektrode ausgeführt wurden, den Wert $\varepsilon_0^h = +0{,}404 \pm 0{,}012$ erhielt. Die Messungen von Titlestad dürften die früheren an Genauigkeit übertreffen, da sie eine größere Übereinstimmung untereinander auch bei verschiedenen Elektrodenarten zeigen.

Dieses Potential zeigt also, daß Uranoion in normalsaurer Lösung viel stärker reduzierend wirkt als Ferroion ($Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} = +0{,}75$ Volt), viel schwächer dagegen als z. B. Chromoion ($Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} = -0{,}4$ Volt) oder Vanadoion ($V^{\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot} = -0{,}2$ Volt), Ionen, die gemäß ihrem negativen Potential in Lösung unter Wasserstoffentwicklung weitere positive Ladungen aufnehmen. Durch Verringerung der Acidität wird die Reduktionswirkung des Uranoions noch verstärkt (für jede Zehnerpotenz von $[H^{\cdot}]$ um 0,12 Volt), doch findet diese Möglichkeit bald an der Hydrolyse der Uranosalze ihre Grenze. Von den oben erwähnten Reduktionswirkungen der Uranosalzlösungen werden alle — auch z. B. die Reduktion von $Cu^{\cdot\cdot} + Cl'$ zu festem CuCl, $\varepsilon_0^h = +0{,}55$ — durch die Lage des Normalpotentials erklärt; lediglich die beobachtete Abscheidung von metallischem Kupfer aus Cuprisalzlösung kann, da für $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ $\varepsilon_0^h = +0{,}34$ Volt beträgt, entweder nur dann stattfinden, wenn die Lösung weniger sauer, also etwa 0,1 n. an $H^{\cdot}$ ist, oder in stärker saurer Lösung nur so lange, als noch sehr wenig Uranylsalz gebildet, also das Reduktionspotential noch entsprechend unedler gegenüber dem Normalpotential ist. Hiermit stimmt es überein, daß umgekehrt (wie oben angeführt wurde) Uranylsalze in saurer Lösung durch metallisches Kupfer reduziert werden. Anderseits könnten Jodidlösungen, weil für $2J' \rightarrow J_2$ $\varepsilon_0^h = +0{,}54$, durch Uranylsalz nur so lange oxydiert werden, als $UO_2^{\cdot\cdot}$ noch in sehr großem Überschuß über $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden ist, wie denn auch Luther und Mitchie nur von einer „langsamen" Jodabscheidung sprechen, die überdies wahrscheinlich nur durch Belichtung hervorgerufen war (vgl. w. u.).

Einfluß der Belichtung auf das Potential (Becquerel-Effekt). E. Baur[189]) hat zuerst beobachtet, daß ganz allgemein das Potential von Uranyl- oder von Uranyl-Uranolösungen bei Belichtung abnimmt*), und zwar folgen die Änderungen der Größenordnung nach durchaus den Änderungen der Lichtintensität. So zeigt eine schwefelsaure Lösung von 0,5 Mol/l U^{VI} und 0,25 Mol/l U^{IV} im Dunkeln $\varepsilon_h = +0{,}45$, der Sonne exponiert $+0{,}30$ Volt; zwischen diesen Grenzwerten ergeben sich, je nach dem Grade der Belichtung, alle möglichen Zwischenwerte. Im Dunkeln geht die Veränderung wieder zurück. In ausgedehnten Versuchsreihen hat diese interessante Erscheinung Titlestad[188]) weiter untersucht. Der Wert für das Dunkelpotential einer Urano-Uranylsulfatelektrode $\varepsilon_h = +0{,}404$ verschiebt sich bei Formierung einer „Photo-Voltakette", d. h. bei Schaltung einer belichteten Elektrode gegen eine Dunkelelektrode, beide aus blankem Platin, nach der negativen Seite, und zwar ergibt sich, wie schon Baur festgestellt hatte, ein

*) Wie Schiller[191]) später im Gegensatz zu Samsonow[190]) festgestellt hat, sind auch reine Uranolösungen in demselben Sinne lichtelektrisch empfindlich.

annähernd logarithmisches Verhältnis zwischen Lichtstärke und Potentialverschiebung. Dasselbe Gesetz gilt, wie Goldmann[195]) gezeigt hat, auch für lichtempfindliche Farbstoffzellen. Der mit der Zeit bei Belichtung sich einstellende stationäre Zustand, d. h. die erreichbare Maximalverschiebung wächst mit der Uranylkonzentration der Lösung, während das Abklingen im Dunkeln sich mit deren Zunahme verlangsamt. Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit ist, wie auch sonst bei Lichtreaktionen, ein sehr geringer. In bezug auf die Wellenlänge des wirksamen Lichtes ergibt sich eine maximale photochemische Wirkung bei 484 bis 423 $\mu\mu$. Um die Theorie dieser Erscheinungen haben sich namentlich Baur[189]), Samsonow[190]), Schiller[191]) und insbesondere Trümpler[192]) und Hatt[193]) durch erschöpfende experimentelle Fortführung der Versuche verdient gemacht. Die Lichtempfindlichkeit, die nicht nur die gemischten Uranyl-Uranolösungen, sondern auch die Einzelionen $UO_2^{\cdot\cdot}$ und $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ für sich zeigen, läßt sich im wesentlichen durch drei verschiedene Auffassungen erklären:

1. Die elektronische Theorie, die von Scholl[194]), Goldmann[195]) und Samsonow[190]) vertreten wird. Sie nimmt eine Elektronen auslösende Wirkung unter dem Einfluß des Lichtes an, ähnlich wie beim Hallwachseffekt, und zwar so, daß die hierdurch erzielte elektrolytische Dissoziation durch Absorption der freien Elektronen an der Elektrode elektromotorisch wirksam wird.

2. Die energetische Theorie, nach der der lichtempfindliche Stoff durch „Lichtsaugung" einen Lichtinhalt aufnimmt und dadurch auf ein höheres thermodynamisches und damit auch elektrisches Potential gebracht wird (Baur[189])).

3. Die chemische Theorie, nach der die Veränderung des Elektrodenpotentials begründet ist in einer Änderung der potentialbestimmenden Reaktion, die im Lichte in eine andere übergeht, an der die Lichtprodukte teilhaben. Durch die Arbeiten von Trümpler[192]) und von Hatt[193]) scheint mit einiger Sicherheit erwiesen zu sein, daß die chemische Auffassung allen beobachteten Erscheinungen am besten gerecht wird. Es ergibt sich nämlich, daß belichtete Uranylsalzlösungen sich so verhalten, als ob sie eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe des Urans, etwa U^{VIII} und U^{III} nebeneinander enthielten, so daß die primäre chemische Lichtwirkung etwa durch die Formel

$$5\,U^{VI} + \text{Licht} \rightarrow 3\,U^{VIII} + 2\,U^{III}$$

auszudrücken wäre. Wesentlich ist, wie Trümpler nachweist, daß gewisse Stoffe starken Einfluß auf die Potentialverschiebung im Lichte ausüben, derart, daß diese schon durch kleine Mengen jener Stoffe stark zurückgedrängt wird und unter Umständen ihr Vorzeichen wechselt. Abschwächend auf den negativen Effekt wirken J, HJ, $V_2(SO_4)_3$, $VOSO_4$, HCl, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$. Diese den Becquerel-Effekt beeinflussenden Stoffe vermögen auch durchweg die Fluoreszenz der Uranylsulfatlösung stark zu schwächen. Daß das Uranylsalz bei der Belichtung eine höherwertige, aktiven Sauerstoff enthaltende Stufe bildet, konnte Hatt durch Einwirkung des Lichtes auf jodidhaltige Uranylsalzlösung nachweisen, aus der sich freies Jod abscheidet. Der Mechanismus der Reaktion wird nun so gedacht, daß U^{VIII} und U^{III} unter Rückbildung von U^{VI} aufeinander einwirken; sind aber gleichzeitig oxydierbare oder reduzierbare Stoffe zugegen, so wird U^{VIII} oder U^{III} zum Teil zur Oxydation oder Reduktion dieser Stoffe in Anspruch genommen, wodurch deren hem-

mende Wirkung sich erklärt, die sich in einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit und in der Beeinflussung der Potentialänderung äußert.

Photolyse von Uransalzen. Die von Baur, Trümpler und Hatt gewonnenen Ergebnisse machen die große Zahl von Fällen, in denen Oxydations- und Reduktionswirkungen bei Belichtung in Gegenwart von Uranylsalzen katalytisch beeinflußt werden, bis zu einem gewissen Grade der einheitlichen Betrachtung zugänglich.

Wie bereits erwähnt, wird die Reduktion von Uranyllösungen durch Belichtung stark beschleunigt. Bei der Darstellung von Uranolösungen durch Reduktion mit Alkohol, Äther oder Oxalsäure wird der katalysierende Einfluß des Lichtes benutzt. Zuerst erwähnt Bucholz[199]) im Jahre 1805, daß Uranylsulfat und -nitrat im Sonnenlicht bei Gegenwart von Alkohol reduziert werden. Dann zeigten Niepce und Corvisart[200]) im Jahre 1860, daß die Zersetzung von Oxalsäure in Gegenwart von Uranylnitrat ausschließlich eine Lichtreaktion ist. Seekamp[171]) fand, daß bei der Zersetzung des Uranyloxalats im Lichte Uranooxalat, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure gebildet werden, was besonders durch die Untersuchungen von Fay[198]) bestätigt wurde. Außerdem untersuchte Seekamp auch mehrere höhere, zur Oxalsäurereihe gehörende Säuren und zeigte, daß sie unter gleichzeitiger Bildung von Uranohydroxyd in gesättigte, einbasische Säuren gespalten werden. Unter anderen älteren Arbeiten auf diesem Gebiet können noch die von Bonaparte[201]), Burnett[202]), Bolton[203]), Chastaing[204]) und Wisbar[205]) Erwähnung finden. Diese Forscher haben die photochemische Zersetzung von organischen Säuren und von Alkoholen in Gegenwart von Uranylsalzen untersucht und stets eine Reduktion zu niedrigerwertigem Uran gefunden. Alle diese älteren Versuche weisen also darauf hin, daß bei diesen Lichtreaktionen die oxydierende Fähigkeit der Uranylsalze eine wesentliche Rolle spielt. Über die katalytische Wirkung der Uranylsalze bei der photochemischen Zersetzung der Oxalsäure siehe auch Jorissen und Reicher[211]), Jorissen[212]) und Luther und Plotnikow[213]). Ferner hat Bach[196]) beobachtet, daß Uranylacetat im Sonnenlicht schnell unter Abscheidung von „Urano-Uranihydroxyd" getrübt wird, während die gleiche Lösung in der Dunkelheit klar bleibt, was von Euler[197]) bestätigt wurde. Hierbei entwickelt sich nach Baur[189]) im wesentlichen Wasserstoff, während Fay[198]) einen Zerfall der Essigsäure in CH_4 und CO_2 annimmt. In einer eingehenden Untersuchung hat Neuberg[206]) gezeigt, daß die durch das Sonnenlicht bei Gegenwart von Uranylsalzen hervorgerufenen Veränderungen sich auf Stoffe vom allerverschiedensten Bau erstrecken. Die Wirkung stellt sich im allgemeinen teils als Oxydations-, teils als Spaltungsvorgang dar; so werden Alkohole zu Aldehyden, Polyalkohole zu Oxyaldehyden oder Oxyketonen, Säuren zu Aldehyd- oder Ketonverbindungen, die teils eine gleiche Kohlenstoffanzahl haben, teils kohlenstoffärmer sind; Disaccharide, Polysaccharide und Glucoside werden hydrolysiert, Fette partiell verseift; α-Aminosäuren werden unter Abspaltung von Ammoniak in die um ein C-Atom ärmeren Aldehyde umgewandelt. Die Photolyse der Glykolsäure ergibt nach Baur[207]) bei Gegenwart von Uranylsulfat Formaldehyd und Ameisensäure:

$$CH_2(OH)COOH \rightarrow CH_2O + HCOOH.$$

D. Berthelot und Gaudechon[208]), die diese photolytische Wirkung der Uransalze speziell an den zweibasischen aliphatischen Säuren studiert haben, kommen zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß andere radioaktive oder fluore-

szierende Stoffe solche Wirkungen nicht ausüben, und daß es sich immer um solche Reaktionen handelt, die sich auch unter der Einwirkung von ultravioletter Strahlung vollziehen; das Uransalz hat also die Wirkung, die Frequenz der wirksamen Strahlung in das optische Gebiet zu verschieben, ähnlich wie ein gewöhnlicher Katalysator die Temperatur einer chemischen Reaktion herabsetzt. Es wird auch gezeigt, in wie hohem Maße gerade bei der Oxalsäure der Mechanismus der photochemischen Reaktion von der Wellenlänge abhängt, indem z. B. im sichtbaren Gebiet (neben Ameisensäure) CO_2 und CO, im ultravioletten CO_2 und H_2 entstehen.

Quantitative Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit im System Uransalz-Oxalsäure sind zuerst von Bruner und Kozak[209]) veröffentlicht worden. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit dieser Photokatalyse, d. h. die der Zersetzung in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure, in weiten Grenzen von der Konzentration der Oxalsäure unabhängig ist und daß sie zwischen 18^0 und 80^0 überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Ob es sich hier tatsächlich um eine rein photokatalytische Wirkung des Uranyls handelt, bei der dessen Reduktion nicht in Frage kommt, bleibt immerhin zweifelhaft. Eine eingehende Untersuchung der photochemischen Zersetzung der Milchsäure bei Gegenwart von Uranylsulfat durch Bolin[210]) ergab einen Zerfall nach der Gleichung:

$$CH_3CH(OH)CO_2' + UO_2'' + 3H' \rightarrow CH_3CHO + CO_2 + 2H_2O + U''''.$$

Hierbei wirkt das Uran nur dann rein katalytisch, wenn Sauerstoff durch die belichtete Reaktionslösung geleitet wird, so daß das reduzierte Uran wieder aufoxydiert werden kann.

Mit der Änderung des Potentials im Lichte bei Uranformiatlösungen hat sich Schiller[191]) in der bereits erwähnten Arbeit beschäftigt. Der photochemische Vorgang, um den es sich handelt, ist:

$$UO_2'' + 3H' + HCOO' \rightarrow U'''' + CO_2 + 2H_2O.$$

Diese Reduktion wirkt auf das Potential der Elektrode negativierend. Unabhängig von diesem Reduktionseffekt verläuft der Becquereleffekt, der, wie die Messungen an der Uranyl-Uranosulfatelektrode ergeben, ebenfalls negativierend wirkt; den gemessenen Gesamteffekt im Lichte kann man als eine Überlagerung der beiden Effekte auffassen. Bemerkenswert ist es, daß es für die Reduktion einen von der Konzentration der Lösung abhängigen hochliegenden Schwellenwert der Lichtintensität gibt, unterhalb dessen eine photochemische Zersetzung nicht stattfindet.

Zu einer allgemeineren Theorie im Sinne der bereits erwähnten Vorstellungen über die potentialbestimmenden Vorgänge in Uranlösungen kommen schließlich Trümpler[192]), Hatt[193]) und Baur[189]) auch in bezug auf die photochemische Wirkung bei Gegenwart organischer Stoffe, wie Ameisensäure oder Oxalsäure. In dieser Beziehung ist besonders die Untersuchung von Hatt über die Photolyse des Uranylformiats von Bedeutung. Hiernach wirkt z. B. bei Belichtung des Formiats das zunächst durch Belichtung entstehende superoxydische Ion U^{VIII} oxydierend:

$$3U^{VIII} + 6OH' + 3HCOOH \rightarrow 6H_2O + 3CO_2 + 3U^{VI}$$

und das gleichzeitig im Lichte sich bildende suboxydische Ion U^{III} reagiert mit U^{VI} unter Bildung von U^{IV} nach: $U^{VI} + 2U^{III} \rightarrow 3U^{IV}$, so daß der Gesamtumsatz etwa zu formulieren ist:

$$3U^{VI} + \text{Licht} + 6OH' + 3HCOOH \rightarrow 6H_2O + 3CO_2 + 3U^{IV}.$$

Auf dieser Grundlage entwickelt Baur weiterhin eine Theorie der Photolyse

als „molekularer Elektrolyse" in dem Sinne, daß die Belichtung mit der Ausbildung einer elektrischen Polarisation in der Molekel Hand in Hand geht. Hiermit erlangt die Molekel gleichzeitig oxydierendes und reduzierendes Vermögen, und die chemische Wirkung besteht darin, daß die mit den Ladungen in Wechselwirkung tretenden Stoffe die Rolle kathodischer und anodischer Depolarisatoren übernehmen. Diese Auffassung läßt sich auch auf die Wirkung der photochemischen Sensibilisierung durch Farbstoffe übertragen. Von den neuen Beobachtungen, die Baur im weiteren Verfolg dieser Theorie mitteilt, sei noch erwähnt, daß Lösungen von Uranylsulfat und Quecksilberchlorid im Licht nicht merklich verändert werden, daß aber bei Zusatz von Rohrzucker als anodischem Depolarisator sofort Abscheidung von Calomel erfolgt; hierbei wird das Uranylsulfat kaum merklich reduziert. Analog verhält sich Silbernitrat.

Schließlich seien noch einige Versuche zur Photosynthese von Formaldehyd oder Ameisensäure bei Gegenwart von Uransalzen erwähnt. Bacon[214]) gibt an, aus Kohlenoxyd und Wasser entstehe bei Gegenwart von Uransalzen unter Belichtung Ameisensäure, während Usher und Priestley[215]) unter ähnlichen Bedingungen aus Kohlendioxyd und Licht Ameisensäure erhalten haben wollen. Diese Angaben lassen sich aber weder mit den Versuchen von Fay[198]) noch mit denen von Schiller[191]) und von Baur in Einklang bringen, wie auch die früheren Mitteilungen von Bach[196]), nach denen Kohlensäure unter solchen Bedingungen zu Formaldehyd reduziert wird, von Euler[197]) als nicht stichhaltig erkannt worden sind. Diese im Hinblick auf den Mechanismus der Kohlenstoffassimilation bei grünen Pflanzen sehr wichtigen Fragen können hier nicht näher erörtert werden.

Im übrigen vermögen Uranylsalze, wie auch andere Metallsalze (Cu-, Mn-, Pt-Salze usw.) bei verschiedenen Reaktionen als Katalysatoren zu wirken. So beschleunigen sie nach Ostwald[216]) die Reaktion zwischen Bromsäure und Jodwasserstoffsäure und nach Ruff[218]) den Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure, verzögern dagegen, wie Plotnikow[217]) angibt, die Photokatalyse des Jodwasserstoffs.

Elektrolyse von Uranylsalzlösungen. Die Angaben über die Wirkungen der Elektrolyse von Uranyllösungen sind sehr mannigfaltig und zum Teil einander widersprechend. Nach E. F. Smith[252]) entsteht dabei ein Hydrat $U_3O_8 \cdot xH_2O$, das kathodisch abgeschieden wird; die Angabe von Luckow[253]), nach der eine kleine Menge Uranmetall sich bilden soll, ist sicher irrtümlich. Nach Kollock und Smith[35]) bilden sich durch Elektrolyse von Uranylnitrat, -sulfat und -acetat an der Kathode Niederschläge von Uranylhydroxyd $UO_2(OH)_2$. Die Untersuchungen von Oechsner de Coninck und Camo[178]) zeigten, daß die elektrolytische Abscheidung und die dabei stattfindenden Vorgänge jedenfalls verwickelter sind, als bis dahin angenommen wurde; bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von Uranylnitrat wurde eine schwarze, pyrophore Verbindung von unbestimmter Zusammensetzung erhalten, die sich beim Trocknen in ein gelbes Uransäurehydrat verwandeln und beim Erhitzen in U_2O_5 übergehen soll. Wie ersichtlich, sind diese Angaben zu unbestimmt und nicht das Ergebnis systematischer Untersuchung.

Die von Kollock und Smith angegebene Methode zur quantitativen Abscheidung des Urans besteht darin, daß man Uranylacetat, -sulfat oder -nitratlösung mit Essigsäure versetzt, in der mattierten Classenschen Platin-

schale mit einem Strome von 0,28 Amp. bei ruhendem Elektrolyten elektrolysiert und das erhaltene Oxydhydrat nach dem Auswaschen durch Glühen in U_3O_8 überführt. Das von Wherry und Smith[36]) angegebene Schnellverfahren verläuft derart, daß man 0,15 bis 0,25 g Uranylsulfat mit Natriumacetat und Essigsäure oder Ammoniumcarbonat versetzt und mit 3 bis 5 Amp. elektrolysiert. A. Fischer[84]) hat diese Methode näher untersucht und sie den praktischen Bedürfnissen besser anzupassen versucht, indem er die Zersetzungsspannungen des sauren und des alkalischen Elektrolyten studierte.

Jedenfalls scheint festzustehen, daß bei niedrigen Stromdichten stets hydratisches Urantrioxyd abgeschieden wird, während bei höheren Stromdichten beim Sulfat Reduktion zu Uranosulfat stattfindet. Die aus solchen Lösungen erhaltenen Niederschläge enthalten stets Gemische verschiedener Oxydationsstufen, auch wenn man mit einem Diaphragma elektrolysiert, und zwar ist die Abscheidung am reichsten an niederen Oxyden, wenn man eine alkalische Tartrat- oder Citratlösung anwendet. Die Versuche von Pierlé[254]) mit organischen Lösungsmitteln, wie wasserfreiem Pyridin oder Aceton, die auf die Abscheidung von metallischem Uran hinzielten, ergaben ebenfalls nur Oxydgemische, die zum Teil durch organische Substanz verunreinigt waren.

Eigenschaften der Uranylsalze.

Optische Eigenschaften. Zu den optisch interessantesten Stoffen gehören die Uranylsalze wegen der ausgezeichneten Absorptions- und Fluoreszenzerscheinungen. Sie zeigen sowohl in fester Form als auch in Lösung im blauen und violetten Teile des Spektrums eine Reihe von Absorptionsbanden, die zwar im Gesamtbilde eine charakteristische Gruppierung haben, deren Wellenlänge und Intensität aber, wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, in gewissen Grenzen von dem mit dem Uranyl verbundenen Anion, in höherem Maße von der Wahl des Lösungsmittels abhängen. Von den älteren Angaben über die Lage der Absorptionsbanden seien nur die auf die wässerige Lösung des Uranylnitrats im optischen Gebiete bezüglichen angeführt:

Deussen[219])	486	472	454	438	429	415	402 $\mu\mu$
Formánek[220]) . . .	486,7	470,5	454,5	442,5	429	415	—
Morton u. Bolton[221])	488	472	455	440	428	416	404
Boehlendorff[222]) . .	483—479	470—466	453—449	—	—	—	—
Knoblauch[223]) . . .	492—485	478—468	—	—	—	—	—
Hagenbach[224]) . .	489—484	474—470	458—452	445—438	430—426	419—412	406—401
Hiebendaal[225]) . .	481—474	466—457	—	—	—	—	—
Oeffinger[226]) . . .	489—486	474—468	458—455	—	—	—	—
Bremer[227])	485,9	469,6	—	—	—	—	—

Außerdem liegen Untersuchungen über die Verschiebung der Banden bei Wahl organischer Lösungsmittel, wie Alkohol, Aceton, Glycerin, besonders von Deussen vor, ferner auch solche über den Einfluß der verschiedenen Salze, unter denen die Feststellung von Morton und Bolton angeführt sei, nach der die verschiedenen Doppelsulfate des Uranyls im festen Zustande sich in ihren Absorptionsspektren ein wenig unterscheiden, während ihre wässerigen Lösungen identische Spektren besitzen.

Die grünen Uranosalze zeigen im festen und gelösten Zustande einige Absorptionen hauptsächlich im roten Teile des Spektrums. Bemerkenswert sind hierbei die sehr erheblichen Wellenlängenänderungen beim Vergleich der

festen Salze mit ihren Lösungen, wie sie vor allem E. Becquerel[228]) feststellte. Doch läßt sich nicht erkennen, inwieweit hier ein Einfluß hydrolytischer Spaltung oder auch der einer teilweisen Oxydation vorliegt. Eine eingehende Erörterung dieser älteren Arbeiten findet man bei Kayser, Handbuch der Spektroskopie Bd. III (1905), S. 418 ff.

Von neueren Untersuchungen auf diesem Gebiete sind in erster Linie die von H. C. Jones und Strong[229]) zu nennen, die in eingehender Weise den Einfluß des Anions, des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Färbung der Uransalze wie auch anderer absorbierender Verbindungen, insbesondere auch der der „bunten" seltenen Erden behandeln. Der nicht unerhebliche Einfluß des Anions wird z. B. durch folgende Messungen von Absorptionsbanden veranschaulicht:

Uranylnitrat:	487,0	470,5	455,0	—	431,0	415,5 $\mu\mu$
Uranylsulfat:	490,0	474,0	458,0	446.0	433,0	420,0 „

Inwieweit diese Forschungen geeignet sind, ein Licht auf die grundlegende allgemeine Frage des Zusammenhanges zwischen der Farbe und der Konstitution von gefärbten Lösungen zu werfen, kann hier nicht erörtert werden. Jedenfalls zeigt sich auch hier wie in anderen Fällen, daß der Einfluß einfacher Verschiebungen des elektrolytischen Dissoziationsgrades ein geringer ist, daß aber die Farbänderungen wesentlich mit der Bildung und dem Zerfall von Molekularaggregaten oder Komplexen zusammenhängen. In dieser Beziehung sei auch auf eine Untersuchung von Merton[230]) über die Absorption der Urano- und Uranylsalze in verschiedenen Lösungsmitteln hingewiesen.

In ähnlicher Richtung bewegen sich die Forschungen von Mazzucchelli[231]) über die Wirkung der Komplexbildung auf die Struktur des Absorptionsspektrums. Auch hier zeigt sich, daß das Spektrum nur in solchen Fällen eine konstitutive Veränderung gegenüber dem der einfachen Uranylsalze erfährt, in denen sich auch chemisch konstitutive Änderungen nachweisen lassen. Es kommt dann nicht nur zu Verschiebungen der Banden, sondern zum Verschwinden einiger Banden zugunsten neu auftretender, wie z. B. im Falle der komplexen Uranyltartrate. Alle diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der von Hantzsch begründeten Lehre über den Zusammenhang der Farbe mit der Konstitution gefärbter Lösungen von Elektrolyten. Bemerkenswert sind auch die Untersuchungen von Mazzucchelli[232]) über den Einfluß tiefer Temperaturen (— 180 °). Die Lösungen der Uransalze, die dann zu einem homogenen Glase erstarrt sind, zeigen scharfe Banden, die teilweise in keiner Beziehung zu den bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten stehen. Diese Erscheinungen bedürfen noch weiterer Aufklärung. Das Problem, die Änderungen des Absorptionsspektrums zur Verfolgung chemischer Reaktionen zu benutzen, ist qualitativ von Jones und Strong behandelt worden, indem sie die langsame Oxydation von Uranosalzen, sowie umgekehrt die Reduktion von Uranylsalzen spektroskopisch verfolgten. Quantitative Untersuchungen über den Einfluß des Zusatzes von Oxalsäure auf die Absorption der Uranylsalze im Ultravioletten wurden von V. Henri und Landau[233]) angestellt. Es zeigt sich, daß der molare Absorptionskoeffizient sich in keinem Falle additiv aus dem der Komponenten ergibt, sondern daß stets eine starke Exaltation der Absorption beobachtet wird, deren Grad von dem mit dem Uranyl verbundenen Anion abhängt. Es scheint, daß zwischen

dieser Exaltation und der photolytischen Wirkung der Uranylsalze nahe Beziehungen bestehen.

Schließlich seien noch die uranhaltigen Zirkone erwähnt, die Sorby[234]) zuerst beobachtete. Die Absorptionsstreifen, die dieses Edelmineral zeigt, schrieb er zunächst einem neuen Element „Jargonium" zu, erkannte aber bald[235]), daß es sich um eine chemisch nicht nachweisbare geringe Beimengung von Uran handelt. Offenbar liegt eine feste Lösung von UO_2 in ZrO_2 vor, in der der spektralanalytische Nachweis des Urans außerordentlich empfindlich ist. Das Spektrum uranhaltiger Zirkone ist dann von E. Becquerel[228]) und von H. Becquerel[236]) nach den beiden Schwingungsrichtungen zerlegt gemessen worden. Die Tatsache, daß hiernach sämtliche Absorptionen im langwelligen Teile des Spektrums liegen, läßt schon mit Sicherheit den Schluß auf die Anwesenheit von nur vierwertigem Uran zu. Im Gegensatz hierzu scheint das gelbe Uranglas nach den Beobachtungen von Hagenbach[224]) einerseits und von Lubarsch[237]) andererseits beide Oxydationsstufen, UO_2 und UO_3 zu enthalten.

Sämtliche Uranylverbindungen zeigen in festem Zustande und in Lösung in mehr oder weniger ausgesprochenem Maße eine Fluoreszenz von Gelb nach Grün. Diese Eigenschaft hat insofern eine besondere historische Bedeutung, als die ungewöhnlich lebhafte Fluoreszenz des Kalium-Uranylsulfats $K_2SO_4 \cdot UO_2SO_4 \cdot 2H_2O$ der Ausgangspunkt für die Entdeckung der radioaktiven Strahlung des Urans durch H. Becquerel gewesen ist[238]). Die älteren Untersuchungen von E. Becquerel[239]), die der Lehre von der Phosphoreszenz zuerst eine wissenschaftliche Grundlage gegeben haben, zeigten, daß die Uranylsalze bei der Erregung mit Licht, ultravioletter Strahlung usw. im Dunkeln nachleuchten; die Intensität dieser Erscheinung ist besonders beim Nitrat und beim Kaliumdoppelsulfat eine hohe. Wie später H. Becquerel[240]) feststellte, ist diese Lumineszenz eine freiwillige und anscheinend dauernde und von vorhergehender Erregung durch Licht usw. unabhängige. Die Entwicklung der Lehre von der Radioaktivität gibt die Deutung hierfür in dem Sinne, daß die Energiequelle in der beim Zerfall des Urans auftretenden α-Strahlung zu suchen ist. Zerlegt man das Phosphoreszenzlicht der Uranylsalze spektral, so erhält man sehr charakteristische Spektren, bestehend aus 7 oder 8 ziemlich scharfen, hellen Bändern, deren Wellenlängen zuerst von E. Becquerel[241]) gemessen wurden. Wie stets bei Lumineszenzspektren, ist auch hier die Lage der Linien in hohem Maße von der Zusammensetzung der Salze abhängig, wir haben es also mit einer konstitutiv sehr empfindlichen Reaktion zu tun. Diese Phosphoreszenzbanden liegen sämtlich im Gebiete der längeren Wellen und schließen sich gesetzmäßig an die kurzwelligen Absorptionsbanden an. Für das Nitrat gibt E. Becquerel folgende Wellenlängen:

Phosphoreszenzbanden:	654,4	618,0	586,0	558,3	532,5	508,0	486,5 $\mu\mu$
Absorptionsbanden:	487,0	470,5	455,0	431,0	415,5 $\mu\mu$.		

Die bei vielen Absorptionsspektren bekannte Auflösung der Banden in einzelne scharfe Linien unter der Einwirkung tiefer Temperaturen hat H. Becquerel[242]) auch bei den Phosphoreszenzbanden der Uranylsalze beobachten können; gleichzeitig sind die Banden nach kürzeren Wellen verschoben.

Manche Uranylsalze leuchten auch in Lösung, jedoch schwächer als in festem Zustande; wenn in diesem Falle Fluoreszenzbanden*) auftreten, so sind sie identisch mit den Phosphoreszenzbanden der betreffenden festen Salze; es gilt dies z. B. vom Sulfat und Nitrat. Die Bandenspektra der fluoreszierenden Uranverbindungen sind schon von Stokes[243]) beschrieben worden. Eingehende Beschreibungen der Phosphoreszenz- und Fluoreszenzbanden der einzelnen Uranylsalze findet man besonders bei Morton und Bolton[244]). Auch über das Fluoreszenzspektrum des Uranglases liegt eine größere Reihe von Untersuchungen vor[237, 245]).

Die Erregung der Phosphoreszenz durch Kathodenstrahlen ist bei Uranylsalzen zuerst von Goldstein[246]) beobachtet worden; nach E. Becquerel[247]) treten dabei dieselben Banden auf wie bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Schließlich wird bei Uranylsalzen auch die sogenannte Tribolumineszenz beobachtet, d. h. die Aussendung von Licht beim Reiben, Drücken oder überhaupt bei gewaltsam hervorgerufenen Spannungen, z. B. beim plötzlichen Abkühlen durch flüssige Luft. Diese Erscheinung tritt beim Uranylnitrat sowohl beim Reiben als auch bei Abkühlung auf[248]).

Physikalisch-chemisches Verhalten der Uranylsalzlösungen. Komplexbildung. Hittorf hat in seiner klassischen Abhandlung über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse zuerst gezeigt, daß die Gruppe UO_2 in den Lösungen des sechswertigen Urans Kation ist. Später hat Dittrich[249]) eine eingehende Untersuchung über die Konstitution der Uranylsalze in Lösung angestellt. Die Äquivalentleitfähigkeit des Chlorids, Nitrats und Sulfats zeigt einen abnorm hohen Anstieg mit der Verdünnung: Für $\frac{1}{2}\,UO_2(NO_3)_2$ ist $\lambda_{1024}-\lambda_{32} = 37{,}16$, für $\frac{1}{2}\,UO_2Cl_2 = 39{,}05$, für $\frac{1}{2}\,UO_2 \cdot SO_4 = 66{,}97$. Der Grund hierfür dürfte in einer stufenweisen Ionisierung und teilweiser hydrolytischer Spaltung zu suchen sein. Letztere macht sich auch durch das Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit bemerkbar, doch beträgt z. B. die Hydrolyse des Nitrats bei 65° in einer 0,1-äquiv. Lösung immerhin nur 3,6 Proz.; die hydrolytische Spaltung ist also durchaus nicht der herrschende Vorgang in diesen Lösungen. Beim Sulfat tritt noch die Eigenheit auf, daß die Leitfähigkeit bei stärkeren Konzentrationen zunächst abnorm niedrig ist, was auf eine Autokomplexbildung hinweist. Für die Gegenwart von größeren Komplexen oder Assoziationen in den Sulfatlösungen sprechen auch die abnorm kleinen Dissoziationsgrade, die sich aus den kryoskopischen Bestimmungen berechnen, während das Nitrat und das Chlorid bei stärkeren Verdünnungen normal in drei Ionen zerfallen. Ähnlich wie beim Sulfat liegen die Verhältnisse beim Acetat und Tartrat. Wie Dittrich ferner durch qualitative Überführungsversuche nachgewiesen haben will, wandert ganz allgemein in den wässerigen Lösungen aller einfachen Uranylsalze das Uran an die Kathode; doch lassen diese Versuche, bei denen die Konzentration der Lösungen nicht geändert wurde, keinen Schluß auf die Verhältnisse bei stärkeren Konzentrationen zu. Andererseits bilden die Uranyl-

*) Es wird hier unter Phosphoreszenz eine Lumineszenzerscheinung verstanden, bei der meßbare Zeit hindurch ein Nachleuchten im Dunkeln stattfindet, unter Fluoreszenz das nur während der Erregungsdauer auftretende Leuchten; doch sind bekanntlich die beiden Erscheinungen in ihrem Wesen nicht streng voneinander zu unterscheiden.

salze zum Teil mit Leichtigkeit Komplexe, in denen das Uranyl Bestandteil des Anions ist. Dittrich hat durch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen sowie durch Löslichkeitsbestimmungen und Überführungsversuche an Mischungen von Uranylsalzen organischer Säuren mit den entsprechenden Natriumsalzen festgestellt, daß in den meisten Fällen sich die Werte der betreffenden Eigenschaften nicht additiv aus denen der Komponenten darstellen lassen, sondern daß eine Komplexbildung nachweisbar ist. So bilden das Uranylacetat, -oxalat, -tartrat, -citrat mit den entsprechenden Natriumsalzen Komplexe der Uranylessigsäure, -oxalsäure usw. Diese Verhältnisse sind später in manchen Fällen, insbesondere von Pascal bei den Pyrophosphaten[338]) und den Cyanaten[361]) genauer untersucht worden, worüber bei den einzelnen Salzen näher berichtet wird. Daß die Komplexbildung der Uranylsalze in Lösung, besonders mit organischen Molekeln der verschiedensten Art eine außerordentlich häufig auftretende Erscheinung ist, zeigen auch die zahlreichen Untersuchungen von Mazzucchelli, bei denen Löslichkeitsbestimmungen[250]), polarimetrische[251, 379]) und spektroskopische[231, 232]) konstitutive Änderungen als Anzeichen für die Komplexbildung benutzt werden. Ist die Komplexbildung in Lösung bei den Uranylsalzen eine überaus verbreitete Eigenschaft, so ist sie im festen Zustande für diese in hohem Maße charakteristisch. Es existieren eine große Anzahl beständiger und gut kristallisierender Uranyl-Doppelverbindungen von großer Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung, wie die Doppelnitrate, -chloride, -acetate, -sulfate, -sulfite, -carbonate, -oxalate usw.

Hinsichtlich der Konstitution der Uranylsalze ist besonders von Kohlschütter[296]) die Auffassung vertreten worden, sie seien ganz allgemein als Kondensationsprodukte der Uransäure aufzufassen, z. B. das Uranylchlorid als ein Säurechlorid, das in Lösung vollständig in Uransäure und Chlorwasserstoffsäure zerfalle; dementsprechend könne das „Uranyl" nicht als selbständiges Ion auftreten. Gegen die allgemeine Zulässigkeit einer solchen Annahme sprechen jedenfalls bei den Uranylsalzen mit starken Säuren die Ergebnisse der von Dittrich[249]) und Ley[406]) ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, ebenso wie die von Dittrich nach der Methode der Zuckerinversion ermittelte Wasserstoff-Ionenkonzentration von Uranylnitratlösungen. In den Verbindungen mit schwächeren Säuren, wie den von Kohlschütter untersuchten schwer löslichen Sulfiten oder den leicht löslichen Pyrophosphaten von Pascal[338]), liegen aller Wahrscheinlichkeit nach mehr oder weniger starke Komplexe vor, die sich wohl am besten den von der Molybdän- und der Wolframsäure abgeleiteten „Heteropolysäuren" an die Seite stellen lassen. (Siehe unter „Heteropolysäuren".) Daß in ihren Lösungen das Uranyl nicht als Ion auftritt, läßt sich z. B. an den Pyrophosphaten nachweisen, in deren Lösungen zum Teil die Uranylreaktionen vollkommen verdeckt sind.

Uranhexafluorid UF_6. Diese interessante Verbindung — die einzige, bei der alle sechs Wertigkeiten des Urans ohne Vermittlung von Sauerstoff abgesättigt sind — ist zuerst von Ruff und Heinzelmann[173]) dargestellt und eingehend beschrieben worden. Die Darstellung kann nach drei verschiedenen Methoden geschehen:

1. Aus Uranpentachlorid und Fluor, $2UCl_5 + 5F_2 \rightarrow UF_4 + UF_6 + 5Cl_2$. Die Trennung des leicht flüchtigen Hexafluorids, das bei Atmosphärendruck bei 56° siedet, von dem erst bei etwa 1000° schmelzenden Tetrafluorid kann leicht durch Destillation erreicht werden. Die Ausbeute beträgt hierbei

ungefähr 90 Proz. der theoretischen. Die Tatsache, daß neben UF_6 auch UF_4 gebildet wird, scheint darauf hinzuweisen, daß auch das Uranpentachlorid, einem solchen Zerfall entsprechend, binär konstituiert ist: $2UCl_5 = UCl_4 \cdot UCl_6$.

2. Aus Uranpentachlorid und wasserfreier Flußsäure, $2UCl_5 + 5H_2F_2 \rightarrow UF_4 + UF_6 + 10HCl$. Kocht man Uranpentachlorid mit Flußsäure, bis keine Salzsäure mehr auftritt, und treibt dann die überschüssige Flußsäure ab, so hinterbleibt ein Rückstand der Zusammensetzung $UF_5 \cdot xHF$. Dieser spaltet sich schon bei geringem Erhitzen in Tetrafluorid und Hexafluorid. Nach diesem Verfahren gelingt es nicht, reines Uranhexafluorid zu gewinnen, da sich der Fluorwasserstoff nicht von dem Hexafluorid trennen läßt.

3. Aus metallischem Uran (Urancarbid) und Fluor. Nach den Beobachtungen von Moissan („Le Fluor") reagiert Fluor mit metallischem Uran sehr heftig unter Bildung von Urantetrafluorid. Ruff und Heinzelmann[173]) finden nun, daß das Uran vollständig in Hexafluorid übergeht, wenn man dem Fluor nur ein wenig Chlor als Katalysator beimengt. Wahrscheinlich bildet sich unter diesen Bedingungen als Zwischenprodukt ein noch unbekanntes Chlorofluorid, das leichter in Hexafluorid übergeht.

Physikalische Eigenschaften. Das Uranhexafluorid bildet schwach gelblich gefärbte, sehr hygroskopische, monokline Kristalle, die, ohne zu schmelzen, schon bei Zimmertemperatur sublimieren. Die Dampfdichte des Uranhexafluorids (nach V. Meyer bestimmt) ist bezogen auf Luft 11,7 (berechnet 12,16), entsprechend dem Molekulargewicht 338 (berechnet 352,8).

Siedetemperaturen und Dampfdrucke:

t:	56,2°	48°	45°	41°	37°	20°*)	0°*)
p:	764,6	521,2	410,1	406,1	298,2	129	48 mm

Hieraus ergibt sich mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die mittlere Verdampfungswärme zwischen 42 und 57° zu 29,4 cal für 1 g UF_6 und 10360 cal für 1 Mol. Der Schmelzpunkt liegt bei 69,2°, d. h. höher als der Siedepunkt 56,2°. Das Verhalten ist also dasselbe wie z. B. beim Kohlendioxyd; ebenso wie bei diesem ist der Dampfdruck des Uranhexafluorids beim Schmelzpunkt schon größer als eine Atmosphäre. Durch Extrapolation aus der Dampfdruckkurve ergibt sich der Dampfdruck beim Schmelzpunkt zu 1490 mm = 2 Atm.

Die Dichte $d_{20,7°}$ ist 4,68, hiernach das Molekularvolumen 75,4.

Chemische Eigenschaften. Uranhexafluorid löst sich mit gelblich grüner Farbe in Wasser. Es besitzt eine außerordentlich hohe Reaktionsfähigkeit. Mit Glas reagiert es bei Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit unter Bildung von SiF_4 und Uranoxyfluorid. Organische Lösungsmittel werden meist energisch angegriffen; so wird mit trockenem Benzol, Toluol und Xylol unter Zischen Fluorwasserstoff entwickelt unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung einer Uranverbindung, die mit verdünnten Säuren Wasserstoff entwickelt; mit Alkohol und Äther erfolgt lebhafte Reaktion, in Schwefelkohlenstoff ist UF_6 fast unlöslich, doch reagiert es langsam mit ihm. Paraffinöl wird langsam unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt. Weniger energisch werden Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff angegriffen. Das beste Lösungsmittel scheint Tetrachloräthan (symm.) zu sein.

Ammoniakgas färbt die Lösung grün, und es fallen Flocken aus, die

*) Durch Extrapolation.

vierwertiges Uran, Fluor und Ammoniak enthalten; Stickstoffoxyd färbt blaugrün, Kohlenoxyd ist ohne Einwirkung. Gegen trockene Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Chlor ist das Hexafluorid beständig, ebenso gegen Brom und Jod. Schwefel bildet US_2 und UF_4, gleichzeitig entweicht ein farbloses, unangenehm riechendes Gas, wahrscheinlich ein bisher unbekanntes Schwefelfluorid.

Leitet man Uranhexafluorid mittels eines Stickstoffstromes über Metalle, so werden Platin und Gold kaum angegriffen, Kupfer und Silber erst beim Erwärmen, Quecksilber schon in der Kälte; energischer reagieren unedlere Metalle, die sich meist mit einer Schicht von Tetrafluorid bedecken. Natrium reagiert beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Silicium, Arsen, Phosphor, amorpher Kohlenstoff wirken reduzierend.

Uranylfluorid UO_2F_2. Die älteren Angaben von Ditte[114]) und von Smithells[255]) über die Einwirkung von Flußsäure auf U_3O_8 sind in mancher Beziehung widerspruchsvoll. Es bildet sich dabei ein grüner Niederschlag, der nach Ditte UO_2F_2, nach Smithells Urantetrafluorid ist; außerdem entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdampfen eine gelbe seifenartige Masse des Uranylfluorids hinterläßt. Auch die neueren Angaben von Giolitti und Agamennone[115]) sind nicht ganz klar. Nach ihnen hat der Eindampfrückstand aus U_3O_8 und Flußsäure die Zusammensetzung $UO_2F_2 \cdot 2H_2O$. Smithells beschreibt zwei verschiedene „Modifikationen" des Oxyfluorids, die aber nicht hinreichend charakterisiert sind. Außerdem soll nach Ditte ein Uranylfluorid durch Verdampfen einer Lösung von Urantrioxyd in wässeriger Flußsäure als weißes, in Wasser lösliches Pulver erhalten werden, während v. Unruh[257]) das durch mehrfaches Abdampfen von Uranylacetat mit Flußsäure gewonnene Uranylfluorid als gelbes Pulver beschreibt.

Komplexe Alkali-Uranylfluoride. Die Angaben von Ditte über solche Komplexe scheinen irrtümlich zu sein. Bolton[111]), Baker[256]) und Smithells haben gezeigt, daß der Typus $UO_2F_2 \cdot 3RF = R_3UO_2F_5$ der beständigste ist.

Uranyl-Kaliumfluorid $K_3UO_2F_5$ wird aus Uranylnitratlösung oder Uranylfluoridlösung durch überschüssiges Kaliumfluorid als orangegelber, schwerer, kristallinischer Niederschlag gefällt oder auch aus Uranat $K_2U_2O_7$ durch Auflösen in Flußsäure und Zusatz von Kaliumfluorid gewonnen. Die Verbindung tritt je nach der Darstellung in kleinen, gelben, sechsseitigen Tafeln des monoklinen Systems oder in tetragonalen Prismen auf. Sie läßt sich aus Wasser unverändert umkristallisieren. (Kristallmessung durch v. Lang bei Bolton.) Entsprechend wird das Uranyl-Ammoniumfluorid $(NH_4)_3UO_2F_5$ dargestellt, von dem aber nur eine tetragonale Form bekannt ist. Die Dichte des Kaliumsalzes $d_{20°}$ beträgt 4,263, die des Ammoniumsalzes 3,186.

Diese beständigen, ziemlich schwer löslichen Komplexe verhalten sich nach den Leitfähigkeitsmessungen von Miolati und Alvisi[258]) wie die Salze einer dreibasischen Uranylfluorwasserstoffsäure oder Fluorouransäure, da die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ fast genau $= 30$ ist. Sie entsprechen in ihrem Verhalten den Fluoromolybdaten und -wolframaten. Nach den Angaben von Baker soll sich beim Umkristallisieren von $K_3UO_2F_5$ aus reinem Wasser oder bei nur geringem Überschuß von saurem Kaliumfluorid die Verbindung $2UO_2F_2 \cdot 5KF = K_5(UO_2)_2F_9$ in triklinen, meist sechsseitigen Täfelchen bilden, die, wenn sie eine gewisse Größe erreichen, deutliche Fluoreszenz zeigen;

ihre Dichte $d_{20°}$ beträgt 4,379. Erfolgt aber das Umkristallisieren bei Gegenwart eines Überschusses von Uranylnitrat, so soll sich das monokline Doppelsalz $2\,UO_2F_2 \cdot 3\,KF = K_3(UO_2)_2F_7$ bilden. Die Bildungsbedingungen dieser Verbindungen würden durch eine genaue Untersuchung der Löslichkeitsgleichgewichte völlig klargestellt werden können.

Die ungesättigte Natur des Uranylfluorids zeigt sich übrigens auch in der Leichtigkeit, mit der es in trockenem Zustande auf flüssiges oder gasförmiges Ammoniak unter Bildung der Ammine mit 2, 3 und 4 Mol NH_3 einwirkt; es entstehen so gelbe bis orangerote Pulver[257]).

Uranylchlorid UO_2Cl_2. Die wasserfreie Verbindung scheint auf trockenem Wege am sichersten durch Einwirkung von Chlorgas auf UO_2 erhalten zu werden. Sie bildet eine gelbe, sehr hygroskopische Kristallmasse mit grünlichem Reflex. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure das Monohydrat[259]), aus salzsaurer Lösung das Trihydrat ab. Im übrigen sind die Bildungsbedingungen der Hydrate nicht genügend erforscht. Das Trihydrat $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$ wird nach Mylius und Dietz[260]) aus der konzentrierten Lösung von Uransäurehydrat H_2UO_4 in Salzsäure erhalten. Es bildet gelbgrüne, fluoreszierende, doppeltbrechende, schiefwinklige Prismen. 1 Teil der Verbindung löst sich bei 18° in 0,134 Teilen Wasser. Die gesättigte Lösung ist ölig und hat das spezifische Gewicht 2,74. Uranylchlorid ist auch in Alkohol, Äther und in Amylalkohol[257]) leicht löslich. Aus der ätherischen Lösung erhielt Regelsberger[261]) das Monohydrat.

Die Äquivalent-Leitfähigkeit der wässerigen Lösung (für $\frac{1}{2}\,UO_2Cl_2$) beträgt nach Dittrich[249]) bei 25°*):

v:	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	79,8	89,3	96,6	104,3	111,3	118,5	127,4	136,4	147,0

$$\lambda_{1021} - \lambda_{32} = 42{,}7.$$

Die starke Abweichung von der Ostwald-Waldenschen Valenzregel steht im Einklang damit, daß die Zahlen keinem Grenzwerte zustreben; diese Abweichung kann von einer zweistufigen Ionisierung herrühren, ähnlich wie bei den Magnesiumsalzen oder dem Kupfersulfat; mitbestimmend für sie ist aber sicher auch die hydrolytische Spaltung der Uranylchloridlösungen. Die Molekulargewichtsbestimmung (berechnet für UO_2Cl_2 341,1) nach der kryoskopischen Methode ergibt für verdünntere Lösungen einen Zerfall in drei Ionen:

l/Mol	Mol.-Gew.	i	Dissoz.-Grad
1	130,5	2,62	0,81
2	129,4	2,60	0,83
4	127,1	2,69	0,85
8	122,2	2,80	0,90
16	117,6	2,90	0,95

Zum Vergleich seien die Leitfähigkeitsbestimmungen von West und Jones[262]) bei Temperaturen von 35°, 50° und 65° angeführt, deren Ergebnisse allerdings mit den obigen kaum vereinbar sind**):

*) Die bei Dittrich in Quecksilbereinheiten berechneten Leitfähigkeiten sind umgerechnet auf reziproke Ohm.

**) Die bei West und Jones angeführten molekularen Leitfähigkeiten sind in äquivalente umgerechnet; ebenso die auf Quecksilbereinheiten berechneten Werte auf reziproke Ohm.

	2	4	16	64	256	1024 l/½ UO_2Cl_2
$\lambda_{35°}$:	117,8	135,4	161,1	182,8	202,8	223,7 rez. Ohm
$\lambda_{50°}$:	146,8	170,5	203,2	234,9	262,6	292,3 „
$\lambda_{65°}$:	178,1	207,3	252,9	293,2	326,4	370,8 „

Beim Erhitzen der Uranylchloridhydrate über 100° entweicht neben Wasser auch Salzsäure und bei höherer Temperatur auch Chlor, es bleibt U_3O_8 zurück. Das wasserfreie Uranylchlorid ist bei trockener Aufbewahrung sehr beständig; es schmilzt bei beginnender Rotglut und leitet dann, wie schon Hittorf beobachtete, den elektrischen Strom gut. Die Elektrolyse der Schmelze ergibt unter Entbindung von Chlor kristallinisches, schwarzes Uranoxyd UO_2 [265]). Die wässerige Lösung reagiert sauer; beim Verdunsten treten schon bei Zimmertemperatur Salzsäuredämpfe auf. Aus dem sirupösen Abdampfrückstande kristallisieren zitronengelbe, nicht hygroskopische Nadeln der Zusammensetzung $UO_2(OH)Cl \cdot 2H_2O$, von Mylius und Dietz [260]) Chloruransäure genannt. Entzieht man dieser Verbindung durch Silberoxyd den Rest des Chlors, so erhält man eine gelbe Lösung von adstringierendem Geschmack, die Eiweiß koaguliert und sich allmählich unter Abscheidung gelber Uransäure $H_2UO_4 \cdot H_2O$ trübt. Beim Zusatz von Ammoniak [263]) oder Natronlauge [260]) zur Lösung des Uranylchlorids löst sich zuerst der anfangs gebildete Niederschlag wieder auf, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt, bis schließlich die entsprechenden Uranate ausfallen.

Ein Salzsäure-Anlagerungsprodukt $UO_2Cl_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ bildet sich nach Aloy [264]) in Form glänzender, an der Luft leicht Salzsäure abgebender Kristalle, wenn man eine bei 15° gesättigte Lösung von UO_2Cl_2 in Salzsäure auf —10° abkühlt.

Ebenso wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure werden auch Ammoniak, organische Basen und Äthyläther an das Uranylchlorid angelagert. So scheidet sich beim Verdunsten einer absolut-ätherischen Lösung die Ätherverbindung $UO_2Cl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$ in gelben Nädelchen ab. Leitet man in die ätherische Lösung Ammoniakgas ein, so erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure einen luftbeständigen Rückstand der Zusammensetzung $UO_2Cl_2 \cdot 2NH_3 \cdot C_4H_{10}O$; bei langem Verweilen im Exsikkator verflüchtigt sich der Kristalläther unter Zurücklassung des Ammins $UO_2Cl_2 \cdot 2NH_3$ [261]). Nach v. Unruh [257]) ist auch eine Ätherverbindung des Tetrammins $UO_2Cl_2 \cdot 4NH_3$ vorübergehend existenzfähig. Verbindungen mit Anilin und Toluidin, $UO_2Cl_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ und $UO_2Cl_2 \cdot 2C_7H_9N$, die gut kristallisieren und umkristallisiert werden können, hat Leeds [266]) dargestellt.

Komplexe des Uranylchlorids. Das Uranylchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Komplexe $UO_2Cl_2 \cdot 2RCl = R_2(UO_2)Cl_4$.

Uranyl-Kaliumchlorid $K_2(UO_2)Cl_4 \cdot 2H_2O$ wird durch Zusatz von KCl zur Lösung des Uranylchlorids nach Arfvedson [3]) oder Berzelius [4]) oder auch nach Péligot [5]) aus Kaliumuranat durch Zersetzen mit Salzsäure beim Eindampfen erhalten. In wasserfreiem Zustande kann man es nach Aloy [264]) gewinnen, indem man Chlorgas auf UO_2 bei Rotglut einwirken läßt und das so gebildete Uranylchlorid über Kaliumchlorid sublimiert. Es bildet so eine goldgelbe Masse, die bei Rotglut schmilzt. Das Dihydrat kristallisiert in grünlichgelben Tafeln triklin pinakoidal (Rammelsberg [267]), de la Provostaye [268])). Das Verhalten gegen Wasser hat Rimbach [269]) untersucht. Hiernach erfährt das Doppelsalz beim Lösen unterhalb

60° eine Zersetzung unter teilweiser Abspaltung von Kaliumchlorid, oberhalb 60° ist es beständig. Das dem Kaliumsalz isomorphe[270]) Uranyl-Ammoniumchlorid $(NH_4)_2(UO_2)Cl_4 \cdot 2H_2O$ scheidet sich aus der zur Sirupdicke eingedampften Uranylchlorid-Ammoniumchloridlösung in starker Salzsäure aus. Es ist sehr leicht löslich und zerfließlich. Gegen Wasser verhält es sich ähnlich wie das Kaliumsalz. Das Rubidiumsalz $Rb_2(UO_2)Cl_4 \cdot 2H_2O$ unterscheidet sich dadurch, daß es im Intervall von 25° bis 80° gegen Wasser vollkommen beständig ist. Das Cäsiumsalz $Cs_2(UO_2)Cl_4$, zuerst von Wells und Boltwood[271]) dargestellt, kristallisiert wasserfrei, es ist ebenfalls beständig gegen Wasser. Ein wasserfreies Natrium-Uranylchlorid $Na_2(UO_2)Cl_4$ ist durch Chlorieren von UO_2 und Natriumchlorid von Aloy auf demselben Wege erhalten worden wie das Kaliumsalz.

Von Chloriden organischer Basen geben nach Rimbach Methylamin-, Di- und Trimethylaminchlorid gelbgrün gefärbte, undeutlich kristallisierende, sehr zerfließliche Doppelverbindungen. Gut kristallisieren dagegen die Salze mit Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumchlorid $[N(CH_3)_4]_2(UO_2)Cl_4$ und $[N(C_2H_5)_4]_2(UO_2)Cl_4$ im quadratischen System; sie sind gegen Wasser beständig. Bekannt sind ferner Äthylendiamin-Uranylchlorid $(C_2H_4N_2H_6)UO_2Cl_4 \cdot 2H_2O$, gelbe, prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 219°[272]), und von Doppelchloriden mit aromatischen Basen das Pyridin-, β-Lutidin- und das Chinolinsalz, der Zusammensetzung $(PyH)_2(UO_2)Cl_4$ entsprechend. Nach Kalischer[273]) erhält man sie am leichtesten durch Zufügen der betreffenden Base zu einer Lösung von Urantrioxyd in alkoholischer Salzsäure als kristallinische Pulver. Siehe auch bei Williams[274]).

Uranylbromid UO_2Br_2. Beim Erhitzen von UO_2 im Bromstrom entsteht ein Gemisch von UO_2Br_2 und UBr_4, das man durch Extraktion mit wasserfreiem Äther trennen kann. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindunsten gelbgrüne, fluoreszierende Nadeln des Uranylbromids mit gebundenem Äther. Die Verbindung verliert an der Luft schnell Brom, noch schneller beim Erhitzen, wobei Urandioxyd zurückbleibt[257]). Aus der gelbbraunen Lösung von Urantrioxyd in Bromwasserstoffsäure oder beim Kochen von Urandioxyd mit Brom und Wasser erhält man beim Eindunsten und Eintrocknen des Rückstandes gelbe zerfließliche Nadeln des Heptahydrats $UO_2Br_2 \cdot 7H_2O$, die an der Luft Bromwasserstoffsäure und Brom abgeben[275]). Das Bromid addiert sowohl Äther wie Ammoniak, von diesem 2, 3 und 4 Mol.

Die von Sendtner[276]) dargestellten Komplexe mit Kalium- und Ammoniumbromid, aus den Lösungen von Kalium- und Ammoniumuranat in Bromwasserstoffsäure erhalten: $K_2(UO_2)Br_4 \cdot 2H_2O$ und $(NH_4)_2(UO_2)Br_4 \cdot 2H_2O$, bilden gelbbraune Tafeln.

Uranyljodid UO_2J_2. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Aus Uranylacetat und Jodwasserstoffsäure lassen sich beim Verdunsten im Vakuum lange, durch Ausscheidung von Jod dunkel gefärbte Nadeln gewinnen. Aus ätherischer Lösung von teilweise entwässertem Uranylnitrat erhält man auf Zusatz einer ätherischen Bariumjodidlösung, Abfiltrieren des Bariumnitrats und Verdunsten des Äthers eine rote kristallinische Masse, die leicht löslich in Äther, Alkohol, Amylalkohol und Benzol ist. An der Luft verliert das Uranyljodid langsam Jod, in wässeriger Lösung wird es unter Bildung von Jod und Jodwasserstoffsäure zersetzt[71, 257]).

Uranylcyanid. Kaliumcyanidlösung fällt aus Uranylsalzlösungen einen gelben Niederschlag, der wahrscheinlich aus Hydroxyd besteht; mit einem

Überschusse des Fällungsmittels wird eine klare Lösung erhalten, aus der bei Zusatz von sehr viel KCN ein Uranylkaliumcyanid $K_2(UO_2)(CN)_4$ in Form mikroskopischer prismatischer Kristalle ausfällt. Diese ziehen an der Luft Kohlendioxyd an und bilden ein kristallisiertes Doppelcarbonat. Die Lösung ist sehr unbeständig; sie entwickelt an der Luft Blausäure. (Aloy[71]).

Uranylferrocyanid. Der braune Niederschlag, den eine Lösung von Kaliumferrocyanid in einer Uranylnitratlösung erzeugt, hat nach Wyrouboff[408]) die Zusammensetzung $K_2(UO_2)Fe(CN)_6 \cdot 6H_2O$, nach Atterberg[409]) dagegen $K_6(UO_2)_5[Fe(CN)_6]_4 \cdot 12H_2O$.

Uranylcyanat $UO_2(CNO)_2$ wird nach Pascal[361]) am besten aus der Lösung des Doppelcyanats $K_2(UO_2)(CNO)_4$ gewonnen, indem man sie mit Alkohol und einem Überschuß an Uranylnitrat versetzt. Es scheidet sich als goldgelbes Pulver in wasserfreiem Zustande aus. Eine Mischung mit Alkohol versetzter Lösungen von Uranylnitrat und Kaliumcyanat gibt einen grün fluoreszierenden, mikrokristallinischen Niederschlag von Uranylkaliumcyanat $K_2(UO_2)(CNO)_4$, vergleichbar dem Kobaltokaliumcyanat $K_2Co(CNO)_4$, also wohl wie dieses im Sinne Werners als $[UO_2(CNO)_4]K_2$ aufzufassen. (UO_2) hat also hier die Koordinationszahl 4. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber in der orangegelben Lösung allmählich unter Abscheidung eines Doppelsalzes $K(UO_2)_2(CNO)_5$; fügt man aber zur Lösung einen Überschuß von Kaliumcyanat, so scheidet sie ein goldgelbes Pulver der Zusammensetzung $K(UO_2)(CNO)_3$ ab. Diese Abspaltung von Kaliumcyanat $K_2(UO_2)(CNO)_4 \rightarrow K(UO_2)(CNO)_3 + KCNO$ unter dem Einfluß eines Überschusses von Kaliumcyanat in der Lösung kann nur so verstanden werden, daß sich vorübergehend die komplexe Grenzverbindung $K_4(UO_2)(CNO)_6 = [UO_2(CNO)_6]K_4$ bildet, die dann zerfällt. Tatsächlich verhält sich auch eine mit einem großen Überschuß von Kaliumcyanat versetzte Lösung für kurze Zeit stark komplex, indem alle Uranylreaktionen ausbleiben. Es vollziehen sich also folgende Reaktionen:

1. $2K_2(UO_2)(CNO)_4 \rightarrow K(UO_2)_2(CNO)_5 + 3KCNO$,
2. $K_2(UO_2)(CNO)_4 + 2KCNO \rightarrow K_4(UO_2)(CNO)_6$ (unbeständig),
3. $K_4(UO_2)(CNO)_6 \rightarrow K(UO_2)(CNO)_3 + 3KCNO$.

Uranylrhodanid $UO_2(CNS)_2 \cdot 8H_2O$. Pascal[362]) erhielt dieses Salz durch doppelte Umsetzung einer Lösung von Uranylsulfat mit Bariumrhodanid und Verdunsten der roten Lösung über Schwefelsäure im Vakuum in orangegelben, sehr hygroskopischen Nadeln, die sich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther sehr leicht lösen. Versetzt man die Lösung mit Pyridin, so scheidet sich ein kristallinisches basisches Rhodanid $5UO_2(CNS)_2 \cdot UO_3 \cdot nH_2O$ aus.

Durch Zusatz von Kalium- oder Ammoniumrhodanid zur Lösung des Uranylrhodanids erhält man nach dem Eindampfen gut kristallisierte, aber zerfließliche komplexe Uranylrhodanide der Form $R^I_3(UO_2)(CNS)_5 \cdot 6H_2O$ und $R_5(UO_2)(CNS)_7 \cdot 2H_2O$; dagegen bilden die Erdalkalimetalle nur die Form $R^{II}(UO_2)(CNS)_4 \cdot 6H_2O$. Sie sind orangegelb bis dunkelrot gefärbt, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Aceton, Amylalkohol und Äther, doch sind solche Lösungen unbeständig. In wässeriger Lösung zeigen sich keine Anzeichen von Komplexbildung; insbesondere beweist der stetige Gang der Gefrierpunktserniedrigung einer Uranylsalzlösung bei stetig gesteigerter Konzentration an Alkalirhodanid, daß eine vollkommene Dissoziation in die Einzelionen stattfindet.

Urantrioxyd (Uransäureanhydrid) UO_3. Das Urantrioxyd kann durch vorsichtiges Erhitzen des Hydroxyds, des Ammoniumuranylcarbonats, des Uranylnitrats oder auch des Ammoniumuranats erhalten werden, wobei die Temperatur von 300° nicht überschritten werden soll. Brunck[277]) und später Lebeau[278]) haben jedoch gezeigt, daß das aus dem Nitrat hergestellte Oxyd auch bei lange fortgesetztem Erhitzen bis auf 350° noch basisches Nitrat enthält. Ein vollständig stickstoffreies Produkt erhält man nach Lebeau erst beim Erhitzen des bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Oxyds auf 500° im Sauerstoffstrome, doch entsteht dann zugleich eine sehr kleine Menge U_3O_8. Ganz rein erhält man es durch langes Erhitzen von Uranylammoniumcarbonat auf 300° im Luftstrome, wie Brunck angibt, oder von Ammoniumuranat auf 250° nach Lienau[279]).

Die Farbe des Oxyds wird als orange oder rot (ziegelrot) angegeben; nach Oechsner de Coninck[280]) entsprechen diese verschiedenen Färbungen zwei Modifikationen, von denen die rote aus der orangefarbenen durch längeres Erhitzen entsteht. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur geht UO_3 in U_3O_8 über. Die Zersetzungstemperatur ist bisher noch nicht bestimmt worden; nimmt man die Zersetzung im Sauerstoffstrome vor, so bildet sich Ozon[277]), was auf vorübergehende Bildung eines Peroxyds schließen läßt. Bei der Reduktion mit Wasserstoff entsteht Uranooxyd UO_2[137]), im elektrischen Ofen mit Kohle bei 3000° bildet sich Uranmetall[281]). Wie Lebeau fand, hydratisiert sich das Trioxyd in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und geht in das Hydroxyd $UO_2(OH)_2$ über.

Uranylhydroxyd (Uransäure) H_2UO_4 oder $UO_2(OH)_2$. Die Darstellungsweisen von Malaguti[282]) und Berzelius[283]) beruhen auf der Hydratisierung des durch Zersetzung von Uranylnitrat gewonnenen Urantrioxyds durch Auskochen mit Wasser; hierauf beruht auch das Verfahren von Lebeau (s. oben unter Urantrioxyd). In rhombischen Blättchen gewinnt man es, wenn man die amorphe Form in einer konzentrierten Lösung von Uranylnitrat auflöst*), die Lösung zur Trockene eindampft und den Rückstand mit wasserfreiem Äther extrahiert. Man kann das Hydrat auch aus dem Dihydrat durch Entwässern bei 100° oder im Vakuum herstellen[22]). Schließlich bildet es sich durch Autoxydation an der Luft aus dem violetten Urano-Uranihydroxyd, welches sich aus einer mit Äther versetzten Lösung von Uranylacetat im Sonnenlicht abscheidet, nach Aloy[284]) in rhombischen Tafeln oder Prismen und bei der Elektrolyse von Uranylnitrat mit einer Stromintensität unter 1 Amp.[178]) neben dem Dihydrat $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$. Die Bildungsbedingungen dieses höheren Hydrats lassen sich aus den Angaben in der Literatur nicht klar erkennen. Es entsteht auf die verschiedenste Weise, teilweise neben dem Monohydrat, z. B. nach Ebelmen[22]) durch langsame Oxydation des violetten Hydroxyds, das bei der Zersetzung von Uranyloxalat im Sonnenlichte gebildet wird, eine Darstellung, die der oben erwähnten nach Aloy entspricht, ferner nach einer Angabe von Oechsner de Coninck[285]) durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Uranooxyd UO_2, nach Lebeau[278]) aus der Lösung des Monohydrats in Uranylnitrat (s. oben), wenn man sie über Schwefelsäure eindunsten läßt und den Rückstand mit Äther auszieht, schließlich, wie Mylius und Dietz[260]) angeben, auch aus der Lösung der „Chlor-

*) Eine bei 100° gesättigte Lösung von Uranylnitrat, enthaltend 75 g dieses Salzes, löst 10 g $UO_2(OH)_2$. Vgl. auch S. 975.

uransäure" $HUO_3Cl \cdot 2H_2O$, wenn man sie mit Silberoxyd behandelt. Das Hydrat tritt je nach der Art der Darstellung als zitronengelbes Pulver oder in Form sechsseitiger hexagonaler Prismen auf. Bei 100° verliert es 1 Mol Wasser und geht in das Monohydrat über. Eine Untersuchung über die Bildungsbedingungen und die Konstitution dieser Hydrate, die in ihrem Verhalten deutliche Analogien mit den Hydraten der Molybdänsäure zeigen, wäre sehr erwünscht. Die den beständigsten Uranaten zugrunde liegende Pyrouransäure $H_2U_2O_7 = 2UO_3 \cdot H_2O$ ist bisher unbekannt.

Uranylsulfid UO_2S. Die Fällung von Uranylsalzlösungen mit Ammoniumsulfid ergibt braunes, amorphes, in Säuren, auch in Essigsäure leicht lösliches Uranylsulfid, das beim Auswaschen Schwefel verliert und sich an der Luft in Uranylhydroxyd verwandelt. Diese Fällung ist nicht vollständig, wenn Ammoniumcarbonat zugegen ist, oder wenn das Fällungsmittel reich an Polysulfiden ist. Eine vollständige Abscheidung des Urans erreicht man bei längerem Erwärmen der Fällung mit einem nicht zu großen Überschuß von Ammoniumsulfid; man erhält dann einen olivgrünen, kristallinischen und leicht filtrierbaren Niederschlag, der aus einem Gemisch von Uranooxyd UO_2 und Schwefel besteht und durch Glühen in U_3O_8 übergeht[182, 185]). Es ist dies der beste Weg zur quantitativen Abscheidung und Bestimmung des Urans, wenn vorher andere durch Schwefelammonium fällbare Metalle, wie Eisen, alkalische und seltene Erden durch Abscheidung mit Ammoniumcarbonat entfernt wurden. Das auf nassem Wege hergestellte Uranylsulfid ist also sehr unbeständig, wird leicht hydrolytisch gespalten und zerfällt andererseits in Berührung mit der Fällungsflüssigkeit in UO_2 und S. Diese Reaktionen sind analog dem Verhalten des Uranylbromids und -jodids. In nadelförmigen, schwarz schillernden Kristallen erhält man das Uranylsulfid nach Milbauer[286]) beim Zusammenschmelzen von 12 Teilen zweimal aus Alkohol umkristallisiertem, im Vakuum getrocknetem und umgeschmolzenem Rhodankalium mit 3 Teilen durch Glühen von Uranylacetat dargestelltem Uranoxyd und 5 Teilen Schwefelblumen im Rössler-Ofen.

Uranylselenid UO_2Se wird nach Milbauer[287]) durch Zusammenschmelzen von 7 Teilen Selen, 5 Teilen Kaliumcyanid und 1 Teil Uranoxyd — durch Zersetzung von Uranylacetat gewonnen —, darauf folgendes Glühen der Schmelze im Rössler-Ofen bei heller Rotglut und Auslaugen mit luftfreiem Wasser als kristallinische, schwarze, dem Sulfid ähnliche Masse erhalten.

Uranrot. Nach Remelé[182]) versteht man unter „Uranrot" eine Reihe von durch ihre leuchtend rote Farbe ausgezeichneten Verbindungen, die sich bilden, wenn man den mit Alkalisulfiden aus Lösungen von Uranylsalzen gefällten Niederschlag mit einem Überschuß des Fällungsmittels längere Zeit an der Luft stehen läßt. Patera[292]) hat sie zuerst beobachtet und erkannt, daß die Fällung mit Ammoniumsulfid Uransäure, Ammoniak und Schwefel enthält, daß beim Lösen in Säuren Schwefelwasserstoff und Schwefel entstehen und daß sich das Ammoniak durch andere Basen ersetzen läßt. Während Remelé[182]) im Uranrot ein Gemenge von Uranylhydroxyd mit einer roten Modifikation des Uranylsulfids annahm, vertrat Zimmermann[185]) die Auffassung, daß es sich um einheitliche Verbindungen handele, und stellte für das Kaliumuranrot mit einem gewissen Vorbehalt die Formel $U_3SK_2O_7 = 2UO_2 \cdot UO_2(OK)(SK)$ auf. Demgegenüber wies Kohlschütter[293]) nach, daß im Uranrot kein vierwertiges Uran vorhanden ist. Eine Reduktion findet

nämlich nur dann statt, wenn man die Schwefelammoniumfällung bei Luftabschluß stehen läßt; es bildet sich unter diesen Bedingungen ein intermediäres Oxyd $6UO_3 \cdot UO_2$ unter Schwefelabscheidung, und ähnliche Produkte entstehen auch beim Behandeln von Uranylhydroxyd mit Schwefelwasserstoff sowie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Uranylacetatlösung, dagegen werden Uranylnitrat- und -sulfatlösungen durch Schwefelwasserstoff nicht reduziert. Die Bedingungen für die Darstellung des Uranrots müssen also so gewählt werden, daß die Flüssigkeit eine gewisse Acidität behält. Dies geschieht nach Kohlschütter, indem man eine Uranylnitratlösung unvollkommen fällt, so daß sie noch sauer bleibt.

Zur sicheren Darstellung des Kaliumuranrots verfährt man folgendermaßen: 100 ccm einer 5proz. Lösung von Uranylnitrat werden mit 140 ccm einer 1,1proz. Kalilauge versetzt. In die Suspension des abgeschiedenen gelbgrünen Niederschlages wird unter Umschütteln ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sich ein orangeroter Niederschlag absetzt, der abgesaugt, in Wasser verteilt und unter Umrühren mit einer Lösung von Kaliumcarbonat $^1/_2$ Stunde lang erwärmt wird. Hierbei findet der Übergang in das blutrote Uranrot statt. Dieselbe Umwandlung des orangeroten Zwischenproduktes kann man auch mit Ätzkali erreichen, doch ist dann das Uranrot weniger rein. Die ausgewaschene und auf Ton über Ätzkali getrocknete Substanz bildet spröde, muschelige Stücke. Die Analyse ergibt für das orangefarbene Zwischenprodukt — abgesehen vom Sauerstoffgehalt — das Atomverhältnis $U_5S_2K_4$ (I), für das eigentliche Uranrot das Atomverhältnis $U_5S_2K_5$ (II). Beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch eine Suspension von II wird I zurückgebildet; dasselbe geschieht auch schon bei längerem Auswaschen mit Wasser. Bei der Behandlung mit Säuren wird die Hälfte des Schwefels in freiem Zustande, die andere Hälfte als Schwefelwasserstoff abgespalten; diese Reaktion weist auf die Anwesenheit einer Wasserstoffpersulfidgruppe hin, da nachweisbar eine Thiosulfatgruppe nicht vorhanden ist, und es erscheint ziemlich sicher, daß das leicht bewegliche Kaliumatom im Uranrot ein Atom Wasserstoff in der Persulfidgruppe ersetzt. Man kommt so zu folgenden Formeln:

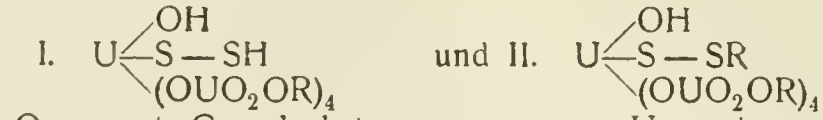
für das orangerote Zwischenprodukt I: $5UO_3 \cdot 2K_2O \cdot H_2S_2$,

für das Kaliumuranrot II: $5UO_3 \cdot 2K_2O \cdot HKS_2$.

In analoger Weise wie das Kaliumsalz läßt sich das Ammoniumuranrot herstellen; es ist etwas dunkler gefärbt als jenes und unbeständiger; schon beim Liegen an der Luft entweicht Ammoniak. Ebenso entsteht auch eine Natriumverbindung.

In dem schwefelfreien Rest $5UO_3 \cdot 2K_2O$.... lassen sich die gegen Kohlensäure und Wasser beständigen Kaliumatome durch Erdalkalimetalle unmittelbar austauschen, entweder indem man die Uranylnitratlösung mit Bariumhydroxyd fällt und dann mit H_2S behandelt oder auch, indem man die orangegelbe Verbindung I mit Erdalkalichloridlösung erwärmt. So entsteht z. B. das leuchtend karminrote Bariumuranrot $5UO_3 \cdot 2BaO \cdot H_2S_2$, das also in seiner Zusammensetzung vollkommen der orangeroten Kaliumverbindung I entspricht. In den drei Erdalkaliverbindungen vertieft sich die Farbe vom hellen Orangerot (Calcium) über dunkles Rot (Strontium) zum tiefen Karmin (Barium). Auch Magnesium- und Manganchlorid liefern rote Verbindungen. Schwermetallsalze sind schwierig rein darzustellen, weil der schwefelhaltige Rest mit ihnen in Reaktion tritt.

In bezug auf die Konstitution dieser interessanten Verbindungen ist Kohlschütter der Meinung, daß sie sich von einer Orthouransäure $U(OH)_6$ im Sinne der Formeln



I. Orangerote Grundsubstanz und II. Uranrot

ableiten, indem er den Komplex $2R_2O \cdot 5UO_3$ mit dem Parawolframat $2(NH_4)_2O \cdot 5WO_3$ in Vergleich stellt. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte man die dem Uranrot zugrunde liegende Säure als „Persulfoparauransäure" bezeichnen. Jedenfalls handelt es sich um ein Persulfid einer Isopolyuransäure.

Bemerkenswert erscheint es schließlich, daß die chromophore Gruppe im Uranrot der Disulfidrest ist, ebenso wie nach Heumann im Ultramarin.

Uranylchlorat $UO_2(ClO_3)_2 \cdot xH_2O$ wird nach Rammelsberg[288]) durch doppelte Umsetzung einer Lösung von Uranylsulfat mit Bariumchlorat beim Eindunsten des Filtrats vom Bariumsulfat in sehr leicht löslichen und zersetzlichen Kristallen dargestellt.

Uranylperchlorat $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ erhielt Salvadori[289]) durch Einwirkung von Perchlorsäure auf Kaliumuranat beim Einengen des Filtrats vom Kaliumperchlorat über Phosphorpentoxyd in gelben, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 90°. Bei 100° bildet sich das Tetrahydrat $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Uranylbromat scheint nicht beständig zu sein. Rammelsberg[288]) erhielt beim Eindunsten einer durch doppelte Umsetzung des Sulfats mit Bariumbromat gewonnenen Lösung einen Sirup, der Brom abgab und ein basisches Bromat hinterließ.

Uranyljodat $UO_2(JO_3)_2$. Ditte[290]) will das wasserfreie Salz durch Vermischen der siedenden Lösungen von Uranylnitrat und Natriumjodat bei Gegenwart eines großen Überschusses von Salpetersäure dargestellt haben; bei 60° scheiden sich die gelben Kristalle des Jodats ab. Das Pentahydrat $UO_2(JO_3)_2 \cdot 5H_2O$ soll beim Zusatz von Jodsäure oder Natriumjodat zu einer kalten Lösung von Uranylacetat entstehen. Der gelbe, so gebildete Niederschlag wird allmählich kristallinisch; er ist schwer löslich in Wasser. Bei 250° wird das Jodat unter Abgabe von Jod und Bildung von U_3O_8 zersetzt. Diese Angaben sind jedoch nach Artmann[291]) irrtümlich. Er weist nach, daß aus heißer oder saurer Lösung mit Alkalijodat stets das Monohydrat $UO_2(JO_3)_2 \cdot H_2O$ entsteht, aus kalten Lösungen dagegen das Dihydrat $UO_2(JO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Das Monohydrat tritt in zwei enantiotropen Formen auf, die sich durch Dichte und Löslichkeit unterscheiden. Die prismatische Form ist die bei gewöhnlicher Temperatur beständigere. 100 ccm Wasser lösen bei 18° 0,1049 g der prismatischen (d = 5,220) und 0,1214 der pyramidalen Form (d = 5,052). Die erste geht beim Kochen mit Wasser in die zweite über, die sich bei Zimmertemperatur wieder zurückverwandelt. Die stark saure Reaktion der wässerigen Lösungen des Jodats führt Artmann zu der Annahme, daß ein Dijodat der Formel $(OH)UO_2JO_3 \cdot JO_3H$ vorliege; doch ist seine Diskussion dieser Frage nicht überzeugend, weil die Abspaltung von Säure in der Lösung durch die hydrolytische Spaltung hinreichend erklärt wird.

Kaliumjodat fällt, in großem Überschuß zugesetzt, ein Uranylkalium-

jodat $K(UO_2)(JO_3)_3 \cdot 3H_2O$, ein hellgelbes Pulver (d = 3,706), das durch Wasser unter Abgabe von KJO_3 zersetzt wird.

Uranylsulfite. Als einfachste Verbindung des Urantrioxyds mit Schwefeldioxyd erhielt Girard[294]) durch Einwirkung von wässeriger, schwefliger Säure auf Uranylhydroxyd ein Sulfit, für das Röhrig[295]) die Formel $UO_2SO_3 \cdot 4H_2O$ (= $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$) bestätigte. Es entsteht auch, wenn man Schwefeldioxyd in eine Lösung von Uranylacetat oder -nitrat einleitet, und scheidet sich als blaßgrüner, kristallinischer Niederschlag ab. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen in wässeriger oder alkoholischer schwefliger Säure mit grüner Farbe löslich. Da beim Erhitzen auf 105° 3,5 Mol Wasser abgegeben werden, so nimmt Kohlschütter[296]) die Formel $UO_2(OH)(SO_3H) \cdot 3H_2O$ an oder unter Verdoppelung der Molekel $(UO_2)_2(O)(SO_3H)_2 \cdot 7H_2O$, wodurch zugleich die Auffassung zum Ausdruck gebracht wird, daß es sich um eine komplexe uranylschweflige Säure handelt. Die Lösung dieses Sulfits in schwefliger Säure enthält wahrscheinlich einen Komplex $2UO_3 \cdot 3SO_2 \cdot H_2O$, da aus ihr Alkalisalze der entsprechenden Zusammensetzung gefällt werden. Auf diese Weise entsteht durch Versetzen einer Lösung des Sulfits in viel schwefliger Säure mit einer Lösung von Kaliumbisulfit das Uranylkaliumsulfit $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot 3SO_2$ als schwer löslicher, gelbgrüner, kristallinischer Niederschlag und in derselben Weise das entsprechende Natrium- und Ammoniumsalz. Nach derselben Darstellungsweise will Scheller[297]) Doppelsulfite von der Zusammensetzung $UO_2(OH)SO_3R$ erhalten haben, deren Existenz jedoch von Kohlschütter nicht bestätigt werden konnte.

Wird trockenes Uranylsulfit $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ mit einer zur Lösung unzureichenden Menge wässeriger schwefliger Säure behandelt, so treten größere goldglänzende Kristalle von $UO_3 \cdot SO_2$ auf, die bei Annahme der einfachen Formel $2^3/_4$ Mol H_2O gebunden enthalten würden, weshalb Kohlschütter die vierfache Formel $4UO_3 \cdot 4SO_2 \cdot 11H_2O$ annimmt. In naher Beziehung hierzu stehen Alkalisalze, die in analoger Weise aus dem Uranylkaliumsulfit $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot 3SO_2$ durch eine zur Lösung unzureichende Menge schwefliger Säure erhalten werden. Das Kaliumsalz $K_2O \cdot 4UO_3 \cdot 5SO_2$ bildet, ebenso wie das entsprechende Ammoniumsalz, kleine, grüne Täfelchen, die beim Behandeln mit Wasser in die beiden Sulfite $UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ und $K_2O \cdot 3UO_3 \cdot 2SO_2$ gespalten werden.

Das letzte Uranylkaliumsulfit $K_2O \cdot 3UO_3 \cdot 2SO_2$ wird auch in dunkelgelben feinen Nädelchen erhalten, wenn man zu einer 10proz. Uranylnitratlösung soviel einer 10proz. Kaliumbisulfitlösung zufügt, daß auf 1 Mol UO_3 4 bis 6 Mole des Bisulfits kommen. Es scheidet sich aus der erwärmten Lösung langsam ab. Ferner entsteht es auch, wenn man Uranylnitratlösung mit überschüssiger neutraler Lösung von Kaliumsulfit fällt. Ebenso lassen sich die entsprechenden Ammonium- und Natriumsalze gewinnen.

Schließlich konnte Kohlschütter auch die Komplexe der Form $R_2O \cdot UO_3 \cdot 2SO_2$ darstellen. Das Ammoniumsalz entsteht zum Beispiel, wenn man Uranylnitrat mit einem Überschuß von Ammoniak fällt und dann solange schweflige Säure einleitet, bis eine dunkelgelbe Lösung entstanden ist, oder wenn man die durch überschüssige, saure Bisulfitlösung entstandene Fällung mit der überstehenden Flüssigkeit erwärmt. So wurden das Ammoniumsalz $(NH_4)_2O \cdot UO_3 \cdot 2SO_2$ und das Kaliumsalz $K_2O \cdot UO_3 \cdot 2SO_2$ dargestellt. Die Verbindungen erleiden schon beim Behandeln mit Wasser eine Zersetzung, indem $KHSO_3$ abgespalten wird unter Bildung von $K_2O \cdot 3UO_3 \cdot 2SO_2$.

Die hier vorliegenden, ziemlich verwickelten Verhältnisse lassen sich an der Hand der von Kohlschütter aufgestellten Konstitutionsformeln anschaulich übersehen. Als einfachstes Produkt der Einwirkung von schwefliger Säure auf Uransäure entsteht eine uranylschweflige Säure I:

$$OH—UO_2—SO_3H^*).$$

Diese geht durch weitere Aufnahme von schwefliger Säure über in die hypothetische Säure II: $HSO_3—UO_2—SO_3—UO_2—SO_3H$, die in der Form von Alkalisalzen

$$K_2(UO_2)_2(SO_3)_3 = KSO_3—UO_2—SO_3—UO_2—SO_3K$$

auftritt. Kondensieren sich 2 Molekeln dieser Säure unter Austritt von H_2SO_3, so entsteht die Verbindung III: $4UO_2 \cdot 4SO_3$, die als ein zyklisches Gebilde

$$\begin{array}{ccccc} & UO_2 & —SO_3— & UO_2 & \\ & | & & | & \\ \text{im Sinne der Formel } & SO_3 & & SO_3 & \text{ zu betrachten ist. Andererseits geht} \\ & | & & | & \\ & UO_2 & —SO_3— & UO_2 & \end{array}$$

das Kaliumsalz, offenbar unter vermittelnder Bildung des sauren Salzes $HSO_3—UO_2—SO_3—UO_2—SO_3K$, indem sich 2 Molekeln desselben verketten, in das Salz IV: $K_2(UO_2)_4(SO_3)_5 =$

$$KSO_3—UO_2—SO_3—UO_2—SO_3—UO_2—SO_3—UO_2—SO_3K$$

über, das unter Wasseraufnahme und Spaltung sekundär das Salz V:

$$K_2(UO_2)_3(SO_3)_2 = KSO_3—UO_2—UO_2—UO_2—SO_3K$$

liefert. Durch einen Überschuß von Alkalibisulfit entseht aus diesem die an schwefliger Säure reichste Verbindung VI:

$$K_2(UO_2)(SO_3)_2 = KSO_3—UO_2—SO_3K.$$

Bedenklich erscheint hierbei nur die Konstitutionsformel V, bei der im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen die Verkettung durch die Metallatome erfolgt.

Diese von Kohlschütter untersuchten, schwer löslichen komplexen Sulfite erinnern in der Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften an die Molybdänsulfite und andere ähnliche „Heteropolysalze“ (vgl. unter „Heteropolysäuren“).

Basisches Uranylsulfit erhielten Seubert und Elten[298]) aus Uranylnitrat und neutralem Natriumsulfit in der Hitze, doch erscheint die Einheitlichkeit des beschriebenen Produkts $5UO_2 \cdot SO_3 \cdot 3UO_2(OH)_2 \cdot 10H_2O$ fraglich.

Uranylthiosulfat $UO_2S_2O_3$ scheidet sich nach Faktor[299]) als gelber Niederschlag aus bei Fällung einer Uranylnitratlösung mit Natriumthiosulfat.

Uranylsulfat $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Das Sulfat erhält man durch Kristallisation aus einer Lösung von Uranylhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure[300]) oder auch aus U_3O_8 durch Lösen in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure[3]), ferner durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Schwefelsäure, Verjagen des Überschusses derselben, Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen zur Kristallisation, schließlich auch durch Verreiben von Uranylhydroxyd mit Kalium- oder Natriumbisulfat, Aufnehmen mit Wasser und Konzentrieren der klaren, gelben Lösung[301]).

Das Trihydrat bildet gelblichgrüne Kristalle, die unter dem Mikroskop schöne Fluoreszenz zeigen und zu asternähnlichen Gebilden vereinigt sind[302]). Die Dichte $d_4^{16,5}$ beträgt 3,280[303]). Das Salz verwittert langsam an

*) Die Kristallwassermolekeln werden hier nicht berücksichtigt.

der Luft. Bei 100° verliert es etwa 1,5 Mol Wasser, zwischen 110° und 115° im ganzen 2 Mol. Das so gebildete Monohydrat nimmt an feuchter Luft schnell wieder 2 Mol Wasser auf[304]). Beim Erhitzen oberhalb 175° entsteht das wasserfreie Sulfat, das auch beim Abdampfen einer Sulfatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure in bernsteingelben, nicht fluoreszierenden Kristallen erhalten wird[300]). Beim Erhitzen auf Rotglut entweicht SO_3, bei sehr hoher Temperatur auch Sauerstoff[305]). Das Sulfat ist leicht löslich in Wasser. Wissenschaftlich genaue Löslichkeitsbestimmungen sind bisher nicht ausgeführt worden. Aus den annähernden Bestimmungen von Oechsner de Coninck[306]), bei denen es unsicher ist, auf welchen Bodenkörper sie sich beziehen, geht nur hervor, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Sie beträgt zwischen 13° und 15,5° ungefähr 20 Proz. Ferner teilt derselbe Forscher Löslichkeitszahlen für 85proz. Alkohol und für verschiedene anorganische und organische Säuren mit, aus denen erwähnt sei, daß bei gewöhnlicher Temperatur (14,1°) die Löslichkeit des Sulfats in Schwefelsäure (von der Dichte 1,138) gegenüber der in Wasser erhöht ist, woraus auf Komplexbildung in der Lösung zu schließen ist. Schließlich werden noch Dichtebestimmungen der Lösungen in Wasser und in Schwefelsäure mitgeteilt. Die Lösungswärme beträgt nach Aloy[307]) für 1 Mol auf 100 bis 2500 Mol Wasser bei 18° bis 20° im Mittel +5,1 Cal, die Bildungswärme aus $UO_3 \cdot H_2O + H_2SO_4$ + 9,5 Cal.

Für die Äquivalentleitfähigkeit einer Uranylsulfatlösung bei 25° gibt Dittrich[249]) folgende Werte an ($v = 1/1/2\, UO_2 \cdot SO_4$)*):

v:	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	17,1	20,5	25,5	32,0	41,5	53,2	67,7	85,2	103,4

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 71{,}4$.

Diesen Bestimmungen schließen sich die von West und Jones[262]) bei 35°, 50° und 65° ausgeführten mit ihren unverhältnismäßig viel höheren Werten schlecht an**):

v:	8	16	64	256	$1/1/2\, UO_2SO_4$
λ bei 35°:	48,2	61,9	82,9	117,2	rez. Ohm
„ 50°:	59,1	69,8	98,9	141,3	„
„ 65°:	70,2	87,0	114,3	162,2	„

Wie ersichtlich, sind namentlich bei 25° die Werte bei höheren Konzentrationen auffallend niedrig, was auf Komplexbildung, vielleicht teilweise im Sinne der Bildung von Ionen $[UO_2(SO_4)_2]''$, hinweist; bei stärkeren Verdünnungen übt offenbar die Hydrolyse einen gewissen Einfluß aus wie bei allen Uranylsalzen. Die Werte konvergieren nicht gegen einen Grenzwert und die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 71$ bei 25° ist für den normalen Zerfall in

*) Die Werte sind umgerechnet in reziproke Ohm.

**) Die in der Originalarbeit für molare Konzentrationen angegebenen und auf Quecksilbereinheit bezogenen Leitfähigkeiten wurden auf äquivalente Konzentration und auf reziproke Ohm umgerechnet. Hingewiesen sei ferner auf die von Winston und Jones[308]) für die Temperaturen von 0°, 12,5°, 25° und 35° und die von Howard und Jones[309]) für die Temperaturen von 35°, 50° und 65° ermittelten Leitfähigkeitswerte, die einer ganz anderen Größenordnung angehören, obwohl sie sich, ebenso wie die von West und Jones auf molare Konzentrationen beziehen. Zum Beispiel finden West und Jones bei 35° für μ_{32} 115,9, dagegen Winston und Jones 176,52, wiederum Howard und Jones 201,03! Für die Erklärung dieser auffallenden Widersprüche finden sich in den Abhandlungen der genannten Autoren keine Anhaltspunkte.

$UO_2^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' viel zu hoch. Eine stufenweise Dissoziation dürfte für diese Verhältnisse mitbestimmend sein. Auf die Anwesenheit von komplexen Molekeln in den Sulfatlösungen weisen auch die kryoskopischen Bestimmungen von Dittrich hin, die abnorm kleine Erniedrigungen des Gefrierpunktes ergeben (berechnetes Molekulargewicht für $UO_2SO_4 = 366{,}06$):

l/Mol:	1	2	4	8	16
Mol.-Gew.:	430,0	390,7	347,8	324,5	290,3
i:	0,86	0,94	1,05	1,13	1,26

Ganz ähnlich verhalten sich Uranylacetat und -tartrat, während Chlorid und Nitrat in $^1/_{16}$äquiv. Lösung praktisch vollständig dissoziiert sind.

Im diffusen Licht ist eine Lösung von Uranylsulfat sehr lange haltbar, auch bei Gegenwart von Alkohol. Bei Einwirkung des direkten Sonnenlichtes findet Reduktion zu $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ statt (vgl. S. 911). Kurzwellige Strahlen bewirken noch schneller Reduktion. Bei der Elektrolyse fällt zunächst Uranylhydroxyd aus, dann findet Reduktion statt, die je nach der angewandten Temperatur und der Stromintensität zu verschiedenen Reduktionsprodukten führt[310]) (vgl. S. 925).

Mit Ammoniak bildet Uranylsulfat die Additionsprodukte $UO_2SO_4 \cdot 2NH_3$, $UO_2SO_4 \cdot 3NH_3$ und $UO_2SO_4 \cdot 4NH_3$, deren gelbe Färbung sich mit wachsendem Ammoniakgehalt vertieft[257]).

Basische Uranylsulfate. Ein dreifach oder ein vierfach basisches Uranylsulfat erhält man nach Athanasesco[311]) durch Erhitzen einer 3proz. bzw. 15proz. wässerigen Lösung von Uranylsulfat auf etwa 250°. $3UO_3 \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$ ist ein zitronengelbes, aus mikroskopisch kleinen Kristallen bestehendes Pulver; in Wasser ist es unlöslich. $4UO_3 \cdot SO_3 \cdot 7H_2O$ bildet schmutzig gelbe, verfilzte Kristallkrusten aus kleinen Nadeln. Bei beiden Verbindungen entweicht das Wasser erst bei hoher Temperatur.

Saure Uranylsulfate. $UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 = H_2[UO_2(SO_4)_2]$ erhält man nach Schultz-Sellack[300]) durch Lösen von Uranylsulfat in nicht ganz konzentrierter Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung bei 200°. $2UO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ entsteht nach Wyrouboff[158]), wenn man zu einer Lösung von neutralem Uranylsulfat 5 Mol H_2SO_4 fügt und bei 60° verdunstet. Beide Verbindungen bilden sehr zerfließliche, außerordentlich stark (grüngelb) fluoreszierende, würfelförmige, ziemlich große Kristalle.

Uranylpyrosulfat $UO_2S_2O_7$ scheidet sich in Form kleiner, gelber, fluoreszierender Kristalle ab, wenn die Lösung von Uranylsulfat in konzentrierter Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid gemischt wird. Mit Wasser reagiert es lebhaft[300]).

Komplexe Uranylsulfate. Uranyldikaliumsulfat $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ wurde zuerst von Arfvedson[3]), dann von Berzelius[4]) dargestellt. Man erhält es durch Lösen von Kaliumpyrouranat $K_2U_2O_7$ in Schwefelsäure oder durch Kristallisation der gemischten Lösung der Komponenten im Vakuum, nach Oechsner de Coninck[312]) auch durch Verreiben von Uranylhydroxyd mit Kaliumbisulfat und Eindampfen der Lösung. Es bildet gelbe, stark fluoreszierende Kristalle von der Dichte $d_4^{19,1} = 3{,}363$[303]), die beim Erhitzen auf 120° ihr Wasser vollständig verlieren. Das Salz hat eine besondere historische Bedeutung dadurch gewonnen, daß Henry Becquerel an ihm zuerst im Jahre 1896 die radioaktive Strahlung entdeckte. Nach den Löslichkeitsversuchen von Rimbach[269]) ist Kaliumuranylsulfat gegen Wasser durchaus beständig,

es läßt sich daher auch unzersetzt aus Wasser umkristallisieren. Das zuerst von Péligot dargestellte Ammoniumsalz $(NH_4)_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ entspricht in seinem Verhalten dem Kaliumsalz, ebenso wie das von Rimbach erhaltene Rubidiumsalz $Rb_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Außer diesen Dihydraten werden von Oechsner de Coninck auch Trihydrate mit Natrium, Kalium, Ammonium und Cäsium beschrieben und ebenso von Kohn[313]) ein Thalliumsalz dieser Zusammensetzung, doch sind die Bildungsbedingungen dieser Salze nicht bekannt. Nach der kristallographischen Messung von de la Provostaye[268]) scheint es, daß die Dihydrate im monoklinen System kristallisieren, während eine Angabe über das Thalliumsalz für die Trihydrate auf das rhombische System hinweist. Eine neue Untersuchung zur Aufklärung dieser Verhältnisse wäre erwünscht. Außerdem beschreibt Oechsner de Coninck ein Lithiumsalz $Li_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ und ein Magnesiumsalz $MgUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, ferner Rimbach das Hydroxylammoniumsalz $(NH_3OH)_2(UO_2)_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, das sehr leicht löslich ist, Großmann und Schück[272]) das Äthylendiammoniumsalz $(C_2H_4N_2H_6)UO_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Uranyltetrakaliumsulfat $K_4UO_2(SO_4)_3$. Dieses an Kalium reichere Salz wird nach Rimbach[269]) dargestellt, indem man Uranylsulfat mit einem Überschuß von Kaliumsulfat in heißem Wasser löst und heiß auskristallisieren läßt. Es ist gegen Wasser in weiten Grenzen unbeständig. Es scheint sich nur oberhalb 80° ohne Beimengung des Dikaliumsalzes zu bilden; das Gleichgewicht

$$UO_2SO_4 \cdot 2K_2SO_4 \rightleftarrows UO_2SO_4 \cdot K_2SO_4 + K_2SO_4$$

verschiebt sich mit steigender Temperatur von rechts nach links, mit fallender im umgekehrten Sinne.

Uranyldithionat ist nicht beständig; die gelbe Lösung läßt sich zur Sirupskonsistenz eindampfen, zersetzt sich dann aber über Schwefelsäure im Vakuum unter Abgabe von schwefliger Säure[162]).

Uranylselenite. Durch Fällung einer Lösung von Uranylacetat oder von Uranylsulfat mit Natriumselenit erhielt zuerst Nilson[314]), dann Boutzoureano[315]) das normale Salz $UO_2SeO_3 \cdot 2H_2O$ als ein zitronengelbes Pulver, das beim Erhitzen mit Wasser unter Zusatz von wenig seleniger Säure in geschlossenem Rohr auf 200° in das wasserfreie Salz UO_2SeO_3 übergeht. Dieses kristallisiert in mikroskopischen, prismatischen, strahlig vereinigten Nadeln. Beim Glühen bleibt Oxyd zurück.

Außer diesem normalen Selenit sind nach Boutzoureano noch Verbindungen mit höherem Gehalt an seleniger Säure beständig. Die schwere Löslichkeit aller dieser Verbindungen in Wasser und die Fähigkeit der selenigen Säure, sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Uranylhydroxyd zu kondensieren, erinnert an das Verhalten der Uranylsulfite.

$2UO_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 7H_2O$ entsteht durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von seleniger Säure zu einer Lösung von Uranylsulfat und Versetzen mit Natriumcarbonat in kleinen Anteilen zunächst als voluminöser Niederschlag, der sich schnell in ein dichtes, hochgelbes Pulver umwandelt.

Beim Behandeln mit einer Lösung von seleniger Säure wandelt es sich bei 60° in ein gelbes, mikrokristallinisches Pulver $3UO_3 \cdot 5SeO_2 \cdot 7H_2O$ um, das auch in der Form des 9-Hydrats erhalten werden kann.

$UO_3 \cdot 2SeO_2 \cdot H_2O$. Dieses saure Selenit gewinnt man nach Sendtner[276]) durch Eintragen von Uranylhydroxyd in wässerige selenige Säure, besser

durch Kochen einer Lösung von Uranylchlorid mit einer konzentrierten Lösung der Säure. Die Verbindung ist ebenso wie die anderen Selenite unlöslich in Wasser.

Von komplexen Uranylseleniten sind durch die Untersuchung von Sendtner[276]) das Kaliumsalz $K_2UO_2(SeO_3)_2$ und das Ammoniumsalz $(NH_4)_2UO_2(SeO_3)_2$ bekannt. Sie kristallisieren aus der Lösung von Kalium- oder Ammoniumuranat in wässeriger seleniger Säure.

Uranylselenate. Die von Sendtner[276]) studierten Uranylselenate können wegen der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung nicht als gut charakterisiert gelten. Dunstet man eine Lösung von Uranylhydroxyd in Selensäure ein, so entsteht eine firnisartige Masse, die das normale Selenat $UO_2SeO_4 \cdot xH_2O$ enthalten soll. In ähnlicher Weise sollen sich auch saure Salze bilden, nämlich $UO_2SeO_4 \cdot H_2SeO_4 \cdot 18H_2O$ und $2UO_2SeO_4 \cdot H_2SeO_4 \cdot 12H_2O$.

Ein Kaliumuranylselenat $K_2UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ kristallisiert aus der mit Kaliumuranat abgesättigten Lösung von Selensäure in Form einer gelben Kristallkruste.

Uranylchromate. Das normale Chromat UO_2CrO_4 entsteht durch Absättigung einer Lösung von Chromsäure mit Urantrioxyd oder Uranylhydroxyd. Orloff[365]) beschreibt das Trihydrat als gelbe Nadeln vom Aussehen des Natriumpikrats. Formánek[366]) stellte dasselbe Salz mit $5\frac{1}{2}$ Mol Wasser auf die gleiche Weise dar. Aus Wasser umkristallisiert bildet es goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, die an der Luft Wasser abgeben und bei 200° wasserfrei werden, sich aber gleichzeitig zum Teil zersetzen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung fällt Silber-, Blei-, Quecksilber- und Wismutlösungen. Sehr bemerkenswert ist die von Orloff beobachtete Löslichkeit in Alkohol, die darauf hinzuweisen scheint, daß auch das Chromat eine komplexe Struktur besitzt. Weitere Untersuchungen hierüber fehlen jedoch.

Die basischen Uranylchromate $UO_3 \cdot UO_2CrO_4 \cdot 6H_2O$ und $UO_3 \cdot 2UO_2CrO_4 \cdot 8H_2O$ entstehen nach Orloff durch Fällung einer Uranylchromatlösung mit Kaliumchromat, wobei Kaliumbichromat gebildet werden soll, z. B. $2UO_2CrO_4 + K_2CrO_4 = UO_3 \cdot UO_2CrO_4 + K_2Cr_2O_7$.

Komplexe Uranylchromate. Ein Uranylkaliumchromat $K_2(UO_2)_2(CrO_4)_3 \cdot 6H_2O$ erhielt Formánek[366]) durch Versetzen einer Lösung von 2 Mol Uranylnitrat mit einer Lösung von 1 Mol Kaliumchromat oder durch Behandeln einer Lösung von Chromsäure mit frisch gefälltem Kaliumuranat. Beim Verdunsten scheiden sich monoklin prismatische, gelbe Kristalle ab (kristallographische Messung von Vrba). Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung unter Abspaltung von Alkali ein.

Uranylammoniumchromat $(NH_4)_2(UO_2)_2(CrO_4)_3 \cdot 6H_2O$, mit dem Kaliumsalz isomorph, wird aus Ammoniumuranat und Chromsäurelösung erhalten.

Uranylnatriumchromat $Na_2(UO_2)_2(CrO_4)_3 \cdot 10H_2O$, aus Natriumuranat und Chromsäure gewonnen, scheidet sich aus der Lösung in warzigen, gelben, glänzenden, an der Luft nicht zerfließlichen Kristallen aus; in Lösung erfährt es bei 20° nach Rimbach[269]) keine Zersetzung.

Eine Pyridinverbindung $(UO_2)_2(CrO_4)_3 \cdot 2C_5H_5N$ beschreibt Briggs[367]).

Uranylmolybdate. Es ist anzunehmen, daß die Uranylmolybdate ebenso wie die Wolframate in die Klasse der Heteropolysäuren gehören. Lan-

cien[168]) gewann das normale Salz UO_2MoO_4 durch Einwirkung von Ammoniummolybdat $(NH_4)_2MoO_4$ auf eine Lösung von Uranylnitrat. Es erscheint, im Dunkeln dargestellt, als weißes, im Licht dagegen als gelbes, amorphes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, wird von Essigsäure und Alkoholen in grünes Uranomolybdat verwandelt und löst sich leicht in Mineralsäuren mit gelbgrüner Fluoreszenz. Alkalien scheiden bei längerem Kochen grünes U_3O_8 ab. Durch Belichten ändern sich seine Eigenschaften; ein 30 Stunden lang belichtetes Präparat wird weder von Salpetersäure gelöst, noch von Alkohol reduziert.

Das Paramolybdat $3UO_3 \cdot 7MoO_3$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf Uranylnitrat als käsiger Niederschlag, der beim Trocknen ein gelbes, amorphes, ziemlich beständiges Pulver gibt. Es wird durch Wasser in $UO_2(OH)_2$ und MoO_3 gespalten. Mit Laugen bildet es Uranate. In Säuren ist es mit gelbgrüner Fluoreszenz löslich.

Uranyloktomolybdat $UO_3 \cdot 8MoO_3$ bildet sich aus dem Paramolybdat unter der Einwirkung von Salpetersäure im Sonnenlicht. Mit 13 Mol Wasser erhält man es durch Fällen einer Lösung von $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3$ mit Uranylnitrat, Lösen des Niederschlags in Salpetersäure und Eindunsten in langen, prismatischen Nadeln.

Uranylwolframate. Wolframate fällen aus Uranylsalzlösungen gelbe, amorphe Niederschläge, die von Lefort[368]) untersucht wurden; er beschreibt die beiden Verbindungen UO_2WO_4 und $2UO_3 \cdot UO_2WO_4$.

Ein Uranylborowolframat von sehr verwickelter Zusammensetzung hat Klein[369]) untersucht.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Uranylnitrat ist das am besten studierte und am meisten verwendete Uranylsalz des Handels. Es wird dargestellt durch Lösen von Uranoxyden oder -hydroxyden in Salpetersäure oder durch Umsetzung von Uranylchlorid mit Silbernitrat. Die Präparate des Handels enthalten häufig kleine Mengen Alkali und andere Verunreinigungen in geringem Betrage[72]). Im allgemeinen genügt mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser[181]). (Weiteres über die Reinigung siehe unter U_3O_8, S. 918.) Zur vollständigen Abscheidung aller Spuren fremder Stoffe fällt man am besten die Lösung mit Ammoniak, löst den Niederschlag von Ammoniumuranat in Salzsäure, leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, filtriert von den etwa ausgeschiedenen Sulfiden ab, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak und versetzt mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, um Calcium und die Sesquioxyde abzuscheiden. Die Carbonatlösung wird dann mit Salzsäure zersetzt und die Lösung mit reinstem Schwefelammonium gefällt. Durch Lösen des Sulfids in Salpetersäure erhält man eine Lösung des reinen Nitrats[316]), die man schließlich noch mit Oxalsäure fällen kann.. Man kann auch die Löslichkeit des Uranylnitrats in Äther zu seiner Reinigung benutzen[317]), eine Methode, die bereits von Péligot empfohlen und seitdem vielfach angewandt wurde.

Das Uranylnitrat bildet zitronengelbe, säulenförmige Kristalle mit gelbgrüner Fluoreszenz. Sie schmelzen bei 59° zu einer Flüssigkeit, die bei 118° siedet. Sie zerfließen an feuchter Luft. Bei 15° ist die Dampfspannung fast unmeßbar klein[318]). Wie de Forcrand[319]) angibt, beträgt der Wassergehalt des Handelssalzes immer etwas weniger als 6 Mol H_2O.

Bei mechanischer Einwirkung, beim Schütteln, Reiben oder Zerdrücken der Kristalle ist mehrfach Tribolumineszenz, Detonation und in

seltenen Fällen auch eine ziemlich heftige Explosionswirkung beobachtet worden. Iwanow[320]) schrieb diese Erscheinungen der Auslösung von Spannungen innerhalb der Kristalle zu. Siemssen[321]) führte sie auf radioaktive Wirkungen zurück; doch zeigen, wie Müller[322]) feststellte, solche Präparate, die während ihrer Kristallisation längere Zeit der Einwirkung von Radiumstrahlung ausgesetzt waren, keine stärkere Tribolumineszenz. Andrews[323]) beobachtete schließlich, daß stark explosive Uranylnitrate Äther und niedere Stickstoffoxyde enthielten. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um einen teilweisen Ersatz des Kristallwassers durch diese Stoffe, eine Wirkung der Reinigung durch Kristallisation aus ätherischer Lösung. Müller gelang es dann, zwei unbeständige Additionsverbindungen mit Äther und Stickstoffoxyd darzustellen, die beide Tribolumineszenz und Explosionsfähigkeit zeigten. Nach Späth[324]) kann man eine Additionsverbindung mit Stickstoffdioxyd herstellen, indem man Uranylnitrat teilweise bei 90° bis 100° im Vakuum entwässert, so daß es noch etwa 2 Mol Wasser enthält, dann das Salz in rauchender Salpetersäure löst und unter Kühlung mit einer Mischung von N_2O_5 und flüssigem NO_2 versetzt. Die Verbindung zerfällt bei Einwirkung von Wasser unter Abgabe von NO_2 und geht beim Erhitzen im Vakuum in wasserfreies Uranylnitrat über. Die Ersetzbarkeit des Kristallwassers durch andere analog wirkende Molekeln zeigt sich auch in der Additionsfähigkeit von trockenem Ammoniak. So erhielt v. Unruh[257]) Verbindungen mit 2, 3 und 4 Mol NH_3, die zum Teil auch noch Äther angelagert enthalten.

Uranylnitrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, in Methylalkohol, Aceton, Essigsäureester. Nach Oechsner de Coninck[325]) löst sich ein Teil Uranylnitrat bei etwa 13° in zwei Teilen Wasser. Auf die Löslichkeitsbestimmungen desselben Autors, die sich auf organische Lösungsmittel und auf verschiedene Säuren beziehen, sowie auf die Bestimmung der Dichten solcher Lösungen sei hier nur hingewiesen.

Für die Löslichkeit in Wasser fand Wasiljeff[327]) folgende Zahlen. In 100 g der gesättigten Lösung sind enthalten l Gramm $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$:

t:	−18,1°	−12,1°	−2,2°	0°	+12,3°	25,6°	36,7°	45,2°	71,8°
l:	54,9	58,0	62,1	63,0	67,4	72,8	78,1	83,0	86,3

Der kryohydratische Punkt liegt bei −18,1° und entspricht der Zusammensetzung $UO_2(NO_3)_2 \cdot 28{,}93\,H_2O$. Die Erstarrungspunkte ungesättigter Lösungen (c g Hexahydrat in 100 g Lösung) sind folgende:

c:	13,8	15,6	21,9	30,0	33,4	41,4	47,5	54,9
t:	−1,6°	−2,1°	−2,9°	−4,4°	−6,0°	−7,9°	−11,2°	−18,1°

Die elektrische Leitfähigkeit des Uranylnitrats wurde von Dittrich[249]) (1), Ley[326]) (2), Winston und Jones[308]) (3) gemessen*). Von den dort mitgeteilten Zahlen seien folgende angeführt:

$v = l/\frac{1}{2}\,UO_2(NO_3)_2$; $t = 25°$.

v	32	64	128	256	512	1024	2048	4096	$\lambda_{1024}-\lambda_{32}$
λ(1)	100,5	107,4	114,7	122,6	130,8	140,2	150,0	161,8	39,7
λ(2)	103,9	—	117,8	—	131,3	139,5	—	—	35,6
λ(3)	—	110,8	—	120,0	128,6	136,1	146,3	—	—

*) Die z. T. für molare Leitfähigkeit angegebenen und auf Quecksilbereinheit bezogenen Werte wurden auf äquivalente Leitfähigkeit und auf reziproke Ohm umgerechnet.

Wie ersichtlich, ist das Gefälle der Leitfähigkeit mit der Verdünnung und damit auch die Differenz $\lambda_{1024}-\lambda_{32}$ höher, als einem normalen Salze mit zweiwertigem Kation ($UO_2^{\cdot\cdot}$) entspricht. (Für $Ba(NO_3)_2$ bestimmte Ley z. B. $\lambda_{1024}-\lambda_{32}=23{,}1$.) Bei stärkeren Verdünnungen ist das Salz demnach zum Teil hydrolytisch gespalten. In 0,1-äquiv. Lösung beträgt die Hydrolyse, wie Dittrich durch Bestimmung der H·-Ionenkonzentration nach der Methode der Zuckerinversion ermittelte, nur ungefähr 3 Proz.

Für die Dissoziationsgrade α fand Dittrich kryoskopisch (Mol.-Gew. von $UO_2(NO_3)_2=394{,}2$):

l/Mol:	1	2	4	8	16
Mol.-Gew.:	153,4	151,6	148,9	142,5	137,8
i:	2,57	2,60	2,65	2,77	2,87
α:	0,78	0,80	0,82	0,88	0,94

Das Nitrat ist demnach bei 16 l/Mol fast vollkommen dissoziiert.

Im Anschluß hieran seien noch einige Leitfähigkeitsbestimmungen bei 50° angeführt*) (West und Jones[262]) (1), Howard und Jones[309]) (2)):

$v=l/1/_2\,UO_2(NO_3)_2$; $t=50^0$

v:	4	16	64	256	512	1024	2048
$\lambda_{(1)}$:	134,3	159,3	189,5	211,6	—	246,3	—
$\lambda_{(2)}$:	121,1	149,3	174,8	201,5	216,4	226,1	250,0

Entwässerung des Uranylnitrats. Außer dem Hexahydrat wird in der Literatur ein Trihydrat, ein Dihydrat, ein Monohydrat und das wasserfreie Salz beschrieben.

Das Trihydrat $UO_2(NO_3)_2\cdot 3H_2O$, von Schultz-Sellack[328]) durch Verdunsten einer sauren Lösung des Hexahydrats im Vakuum erhalten, wird nach Wyrouboff[158]) am besten durch Verdampfen einer neutralen Lösung bei 65° gewonnen. Die großen triklinen Kristalle werden leicht trübe und gehen in das Hexahydrat über. Markétos[329]) gibt an, das Trihydrat bilde sich bei gewöhnlichem Druck an trockener Luft, doch ist nach de Forcrand[332]) der Endpunkt der Entwässerung nicht scharf, da unter diesen Umständen auch das Trihydrat langsam Wasser abgibt.

Das Dihydrat $UO_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O$ ist außerordentlich beständig. Es bildet sich nach Wasiljeff[327]) beim Umkristallisieren des Hexahydrats aus konzentrierter Salpetersäure, nach Löwenstein[330]) durch Entwässerung des Hexahydrats über Schwefelsäure im Vakuum oder beim Erhitzen desselben auf 110°. Es ist, wie Lebeau[331]) angibt, im Vakuum bei Gegenwart von Ätzkali oder Phosphorpentoxyd vollkommen beständig und ganz konstant zusammengesetzt, so daß es als Ausgangsstoff für eine Atomgewichtsbestimmung des Urans benutzt werden konnte. Es bildet stark fluoreszierende Kristalle vom Schmelzpunkt 179,3°. Löst man das Hexahydrat in Äther, so scheidet sich bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung eine wässerige Schicht ab. Aus der ätherischen, mit Calciumnitrat getrockneten Lösung kristallisieren bei Kühlung mit festem Kohlendioxyd und Aceton Ätherverbindungen aus, die den Äther bei gewöhnlicher Temperatur abgeben und dann das Dihydrat zurücklassen.

*) Die für molare Leitfähigkeit angegebenen und auf Quecksilbereinheit bezogenen Werte wurden auf äquivalente Leitfähigkeit und auf reziproke Ohm umgerechnet.

Die Existenz eines Monohydrats ist nach den Entwässerungsversuchen von de Forcrand[332]) zum mindesten zweifelhaft.

Das wasserfreie Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ wird nach Markétos[329]) erhalten, wenn man das Trihydrat bei einer Temperatur von 170° bis 180° im Salpetersäuredampf erhitzt, indem man trockenes Kohlendioxyd durch ein Gemisch von 4 Volumteilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure hindurchstreichen läßt und das Gas dann über das Nitrat leitet. Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 200°.

Thermochemische Werte. Für die Lösungswärme des wasserfreien Uranylnitrats und seiner Hydrate werden folgende Zahlen angegeben:

	$UO_2(NO_3)_2$	1-Hydrat	2-Hydrat	3-Hydrat*)	6-Hydrat
de Forcrand[332])	+ 19,00	+ 11,87	+ 5,05	+ 1,35	— 5,45 Cal
Markétos[329])	+ 16,00	—	+ 5,42	+ 2,00	— 4,76 „

Es ergibt sich hieraus für die Hydratationswärmen, wenn man die am besten begründeten Zahlen von de Forcrand annimmt:

	für H_2O fest	für H_2O fl.	für H_2O gasf.
$UO_2(NO_3)_2 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (fest)	+ 5,70,	+ 7,13,	+ 16,79 Cal
$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (fest)	+ 5,39,	+ 6,82,	+ 16,48 „
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (fest)	+ 2,27,	+ 3,70,	+ 13,36 „
$^1/_3 UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O \rightarrow {}^1/_3 UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (fest)	+ 0,84,	+ 2,27,	+ 11,93 „

Komplexe Uranylnitrate $R^I UO_2(NO_3)_3$. Die Uranyldoppelnitrate der Alkalimetalle Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium und Thallium werden nach R. J. Meyer und Wendel[334]) durch Kristallisation aus einer Lösung von Uranylnitrat und Alkalinitrat in konzentrierter Salpetersäure gewonnen, nach Rimbach[269]) auch durch Lösen der Alkaliuranate in überschüssiger Salpetersäure. Sie besitzen die Zusammensetzung $R^I UO_2(NO_3)_3$, kristallisieren also wasserfrei. Das Kristallsystem ist nach den kristallographischen Angaben von Sachs (bei Rimbach) beim Kaliumsalz das rhombische; beim Ammoniumsalz tritt neben der rhombischen Form noch eine hexagonal-rhomboedrische auf, die bei den Rubidium- und Cäsiumsalzen die allein beständige ist. Es handelt sich also wohl um eine isodimorphe Reihe. Die Kristalle zeigen starke gelbgrüne Fluoreszenz, die besonders unter der Mutterlauge intensiv hervortritt. Gegen Wasser sind diese komplexen Nitrate, wie die Löslichkeitsbestimmungen von Rimbach ergeben, bei niedrigeren Temperaturen bis gegen 60° unbeständig; sie zerfallen in die Einzelsalze. Bei 80° sind sie dagegen in Wasser unzersetzt löslich. Die Löslichkeit in Salpetersäure nimmt ab vom Kalium- über das Ammonium- und Rubidiumsalz zum Cäsiumsalz. Ein in seinen Eigenschaften gleiches, aber noch weniger beständiges Doppelsalz bildet das Thallium. Die Kristalle sind alle stark hygroskopisch.

Komplexe Uranylnitrate zweiwertiger und dreiwertiger Elemente scheinen im allgemeinen sehr unbeständig zu sein; beschrieben wurden nur ein Cadmiumsalz $UO_2(NO_3)_2 \cdot Cd(NO_3)_2 \cdot 30H_2O$, ein Nickelsalz $3UO_2(NO_3)_2$ $10Ni(NO_3)_2$ und ein Rhodiumsalz $UO_2(NO_3)_2 \cdot Rh(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, doch erscheint deren Einheitlichkeit nach den von Lancien[335]) geschilderten Eigen-

*) Die von Aloy[333]) für das Trihydrat angegebene Zahl —3,70 Cal ist zweifellos irrtümlich und könnte sich eher auf das Hexahydrat beziehen.

schaften und auch im Hinblick auf die Unwahrscheinlichkeit der aufgestellten Formeln durchaus zweifelhaft.

Uranylhypophosphit $UO_2(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ wurde von Rammelsberg[336]) dargestellt. Frisch gefälltes Ammoniumuranat verwandelt sich bei Einwirkung von warmer, wässeriger, unterphosphoriger Säure in kleine, gelbe Kristalle des Hypophosphits. Bei 100 bis 200° verliert es sein Kristallwasser, bei höherer Temperatur zersetzt es sich explosionsartig mit blendender Lichterscheinung, gibt Wasserstoff ab und hinterläßt ein Gemisch von Uranopyrophosphat, Uranometaphosphat und Uranphosphid. In Wasser ist es sehr wenig löslich, dagegen leicht löslich in HCl und HNO_3.

Uranylphosphit $(UO_2)_3H_6(PO_3)_4 \cdot 12H_2O$ bildet sich in der wässerigen Lösung von Phosphortrichlorid beim Eintragen von Ammoniumuranat als gelber Niederschlag, der an der Luft zu harten, durchscheinenden Stücken austrocknet. Über H_2SO_4 verliert es 7 Mol Wasser, beim Erhitzen auf 180° 8 Mol; bei 300° wird es wasserfrei und erleidet gleichzeitig Zersetzung unter Reduktion[337]).

Uranylphosphate. Die bisher bekannten Ortho- und Pyrophosphate des Uranyls sind schwer lösliche kristallinische Niederschläge. Von den Orthophosphaten scheinen mit Sicherheit nur saure Phosphate zu existieren, die ihrem ganzen Verhalten nach als komplexe Uranylphosphorsäuren anzusehen sind. Gut untersucht sind nur die beiden Verbindungen $(UO_2)HPO_4$ und $PO_4H_2(UO_2)H_2PO_4$. Für die Pyrophosphate ist der stark komplexe Charakter durch die auf physikalisch-chemischer Grundlage durchgeführte Untersuchung von Pascal[338]) als erwiesen zu betrachten. Über die Metaphosphate ist wenig bekannt.

Uranylorthophosphate. $(UO_2)HPO_4 \cdot 4H_2O = 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 9H_2O$ entsteht auf Zusatz einer Lösung von Phosphorsäure oder eines löslichen Phosphats zu einer Uranylacetatlösung oder durch Behandeln von Uranylhydroxyd mit Phosphorsäure zunächst als gelber, sehr schwer löslicher Niederschlag, der bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure nach längerer Zeit kristallinisch wird (Debray[339]), Bourgeois[340])). Die Angaben von Werther[341]) und Heintz[344]), nach denen der durch Natriumphosphat gefällte Niederschlag $4^1/_2$ Mol Wasser enthalten soll, erscheinen unsicher. Nach Werther und nach Lienau[279]) entsteht ferner durch Einwirkung von NaH_2PO_4 auf Uranylnitrat in salpetersaurer Lösung das Trihydrat $(UO_2)HPO_4 \cdot 3H_2O$ als schwefelgelbes, kristallinisches Pulver.

Auf der quantitativen Fällbarkeit eines Ammoniumsalzes dieses sauren Phosphats bei Gegenwart von Essigsäure und Ammoniumacetat (Kitchin[342])) beruht die zuerst von Pincus[343]) angegebene, viel benutzte Methode der Phosphattitration unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indikator. Auch die von Pulman[65]) mitgeteilte Methode der Uranbestimmung, nach der das ausgefällte Phosphat im Zinkreduktor zu vierwertigem Uran reduziert und dieses mit Kaliumpermanganat titriert wird, beruht auf derselben Grundlage.

Das stärker saure Uranylphosphat $H_2PO_4(UO_2)PO_4H_2 \cdot 3H_2O = UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ entsteht nach Werther beim Behandeln von Urantrioxyd mit verdünnter Phosphorsäure, wenn man die gelbe Lösung vom Rückstande, der das Phosphat $(UO_2)PO_4H$ bildet, trennt und sie über Schwefelsäure kristallisieren läßt.

Das neutrale Phosphat soll nach Werther als gelber, unlöslicher Nie-

derschlag ausfallen, wenn man eine Lösung von 3 Mol Trinatriumphosphat in eine neutrale Uranylnitratlösung eingießt.

Aus einer heißen, konzentrierten Lösung des Phosphats $(UO_2)HPO_4$ in Salpetersäure erhielt Heintz[344]) in der Kälte einen Niederschlag des Phosphatnitrats $(UO_2)HPO_4 \cdot NO_3H \cdot 7H_2O = 2UO_3 \cdot N_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16H_2O$. Dieser zersetzt sich mit Wasser unter Abspaltung der Salpetersäure.

Uranylpyrophosphat. Durch doppelte Umsetzung von Uranylnitrat mit Natriumpyrophosphat erhält man einen gelben mikrokristallinischen Niederschlag des Tetrahydrats $(UO_2)_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$. Das wasserfreie Pyrophosphat $(UO_2)_2P_2O_7$ entsteht nach Kitchin[342]), wenn man das Tetrahydrat auf 120° erhitzt oder wenn man eine Lösung von Natriummetaphosphat in eine Uranylnitratlösung eingießt. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, dagegen, wie zuerst Persoz[345]), dann Girard[346]) und Chastaing[164]) beobachteten, löslich in einem Überschuß von Natriumpyrophosphat.

Uranylmetaphosphat wird nach Rammelsberg[336]) durch Oxydation von Uranylhypophosphit mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen des Reaktionsproduktes dargestellt.

Komplexe Uranylphosphate. Von den in der Natur vorkommenden Uranylphosphaten, dem Autunit (Kalkuranit) $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, dem Kupferuranit (Torbernit oder Chalkolith) $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ und dem Uranocircit (Bariumuranit) konnte Werther[341]) den Kupferuranit synthetisch darstellen, indem er Uranylphosphat mit einer Lösung von Kupferacetat kochte und den Niederschlag mit Essigsäure behandelte; dagegen erhielt Debray[339]) beim Mischen konzentrierter Lösungen von Calciumphosphat und Uranylnitrat das saure Phosphat $CaUO_2(HPO_4)_2$, je nach der Temperatur mit 4, mit 3 und mit 2 Mol Wasser. — Komplexe Alkaliorthophosphate sind zuerst von Grandeau[347]) dargestellt worden, und zwar durch Zusammenschmelzen von UO_2HPO_4 mit Kaliumsulfat oder von UO_3 mit K_3PO_4; im ersten Falle entsteht das Kaliumuranylphosphat KUO_2PO_4, das auch Ouvrard[348]) durch Sättigen von geschmolzenem Kaliumpyrophosphat mit UO_3 darstellte, im zweiten die Verbindung $K_4UO_2(PO_4)_2$. Durch Einwirkung von Monokaliumphosphat auf Uranylnitratlösung bei Gegenwart von Salpetersäure im Verhältnis $2KH_2PO_4 : 2HNO_3 : 2UO_3$ wird nach Lienau[279]) das Phosphat $KUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ in fluoreszierenden, in Wasser und Essigsäure unlöslichen, in Oxalsäure und Alkalicarbonaten aber leicht löslichen Kristallen gewonnen. Das entsprechende Ammoniumsalz $(NH_4)UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ bildet sich in derselben Weise aus $(NH_4)H_2PO_4$ und Uranylnitrat und verhält sich ebenso wie das Kaliumsalz. Es ist bisher nicht bekannt, ob der aus essigsauren, heißen Lösungen von Phosphaten bei Gegenwart von viel Ammoniumsalzen gefällte Niederschlag, der zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure und auch zur analytischen Abscheidung des Urans dienen kann, derselben Zusammensetzung entspricht.

Auf die Uranylphosphatoacetate organischer Basen (Methylamin, Äthylamin und Trimethylamin), die Barthe[349]) darstellte, indem er wässerige Phosphorsäure mit dem Amin absättigte und zur Lösung Uranylacetatlösung zugab, sei hier nur verwiesen. Es sind Komplexe der allgemeinen Form $(AmH)UO_2PO_4 \cdot AmH(C_2H_3O_2)$. (Siehe S. 975.)

Größeres Interesse beanspruchen die komplexen Uranylpyrophosphate. Das wasserfreie Natrium-Uranylpyrophosphat $Na_2(UO_2)P_2O_7$

erhielt Ouvrard durch Zusammenschmelzen von UO_3 mit Natriummetaphosphat in Form gelber, glänzender, monokliner Prismen.

Das Uranylpyrophosphat $(UO_2)_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$ löst sich, wie bereits erwähnt, in einem Überschuß von Natriumpyrophosphat auf. Diese Erscheinung hat Pascal[338]) eingehend verfolgt. Es entsteht hierbei eine tiefgelbe Lösung. Wie Pascal beobachtete, zeigt die Auflösungsgeschwindigkeit bei wachsender Zugabe des Uranylsalzes verschiedene Haltepunkte, die auf die Bildung von Komplexen hinweisen. Im Einvernehmen hiermit steht die Inkontinuität der Gefrierpunktserniedrigung solcher Lösungen bei steigender Konzentration an Uranylpyrophosphat; ebenso zeigt die Kurve, die die molare Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration an Uranylsalz darstellt, Maxima und Minima, die mit denen der Gefrierpunktskurven zusammenfallen. Hieraus ergibt sich das Vorhandensein von drei verschiedenen Komplexen, nämlich 1. $3Na_4P_2O_7 \cdot (UO_2)_2P_2O_7$, 2. $2Na_4P_2O_7 \cdot (UO_2)_2P_2O_7$ und 3. $Na_4P_2O_7 \cdot (UO_2)_2P_2O_7$. Bemerkenswert ist es nun, daß bis zu dem Punkte der fertigen Bildung des zweiten Salzes die Lösung einen stark komplexen Charakter besitzt, da alle Uranylreaktionen in ihr ausbleiben: Ammoniak und Schwefelammonium, Wasserstoffperoxyd, Kaliumferrocyanid und Phosphate bewirken keine Fällung, Eiweiß wird im Gegensatz zum normalen Verhalten der Uranylsalze nicht koaguliert; im Zusammenhang hiermit steht die Tatsache, daß auch eine Fällung mit Alkaloiden nicht stattfindet, und ebensowenig treten die von Aloy[350]) angegebenen charakteristischen Farbenreaktionen mit Morphin (rot) und mit Cochenille (grün) auf. Fügt man dann weiter Uranylpyrophosphat zu, so treten die genannten Reaktionen schwach auf, ein Zeichen dafür, daß das dritte Salz sich schwächer komplex verhält. Der Komplex 2 ist als normales Natrium-Uranylpyrophosphat anzusehen und kann im Sinne Werners als $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3]Na_8$ aufgefaßt werden*). Beim Verdunsten einer entsprechend zusammengesetzten Lösung bleibt ein Sirup, der beim Behandeln mit Methylalkohol ein hygroskopisches Pulver des Hexahydrats des Komplexes ergibt. Die mit Uranylpyrophosphat gesättigte Lösung (3) enthält ein weitergehend dissoziiertes Salz, das Pascal als Doppelsalz zwischen Uranyl- und Natrium-Uranylpyrophosphat $[(UO_2)_2(P_2O_7)_3](UO_2)Na_6$ auffaßt. Man kann es aus der Lösung durch Alkohol oder Kochsalz fällen; es ist wenig beständig und geht, besonders schnell in der Hitze, in das isomere, in Wasser unlösliche Salz $Na_2(UO_2)P_2O_7$ von Ouvrard (s. o.) über. Schließlich nimmt Pascal für die erste Stufe (1) die Formel $[(UO_2)_2(P_2O_7Na)_4]Na_8$ an, ohne allerdings experimentelle Anhaltspunkte für diese Auffassung zu haben; doch läßt sich z. B. eine Analogie in dem Natrium-Platosulfit $[Pt(SO_3Na)_4]Na_2$ finden.

Die Beständigkeit dieser Komplexe in der Lösung nimmt mit steigender Temperatur ab, so daß in der Siedehitze das komplexe Anion unter allen Umständen zerfällt.

Ganz ähnlich wie die erwähnten Natriumsalze verhalten sich auch die entsprechenden Kupfersalze, die man durch Fällung mit Kupfersulfat bei 0^0 erhält.

Uranylarsenit. Es ist nur das Metaarsenit $UO_2(AsO_2)$ von Reichardt[407]) durch Fällung einer Uranylnitratlösung mit Natriummetaarsenit als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten worden.

*) Hier kommt offenbar dem Doppelradikal $(UO_2)_2$ die Koordinationszahl 6 zu.

Uranylarsenate. Uranylorthoarsenat $(UO_2)_3(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kommt in der Natur in gelben Kristallen als Trögerit vor. Von Goldschmidt[351]) ist es künstlich dargestellt worden. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und wird rotbraun, erhält aber beim Abkühlen wieder seine gelbe Farbe. Nach starkem Erhitzen wird es durch Wasser in glimmerartige Blättchen zerlegt (Winkler[352])).

$UO_2(HAsO_4) \cdot 4H_2O$ wird nach Werther[353]) durch Uranylacetat aus einer Lösung von Arsensäure oder Natriumarsenat ausgefällt. Es ist ein hellgelbes, in Wasser und in Essigsäure unlösliches Pulver.

Konzentriert man eine Lösung von Uranylacetat oder -nitrat mit einem Überschuß von Arsensäure, so erhält man nach Werther kleine gelbe Kristalle von $UO_2(H_2AsO_4)_2 \cdot 3H_2O$, die bei 150° ihr Wasser verlieren[239]).

Uranylpyroarsenat $(UO_2)_2As_2O_7$ bleibt als hellgelbes Pulver zurück, wenn das Arsenat $UO_2(HAsO_4) \cdot 4H_2O$ oder Uranylammoniumarsenat erhitzt werden[341]).

Komplexe Uranylarsenate. Von den in der Natur vorkommenden Uranylarsenaten Uranospinit $Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2$, Zeunerit $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2$ und Walpurgin, einem basischen Wismut-Uranylarsenat, ist der Uranospinit von Winkler[352]) durch Zugabe einer Lösung von Kalk in Arsensäure zu einer Uranylacetatlösung dargestellt worden, ähnlich von Goldschmidt[351]). Ferner hat Lienau[279]) das Ammonium-Uranylarsenat $(NH_4)UO_2AsO_4$ mit 3 und mit 5 Mol Wasser erhalten. Bei der Herstellung des Kalium-Uranylarsenats aus Uranylsalz und Kaliumarsenat ist das Ergebnis von der Konzentration der Lösung abhängig. Bei höherer Konzentration bildet sich $KUO_2AsO_4 \cdot 2^1/_2H_2O$, während bei stärkerer Verdünnung eine Zersetzung unter Abgabe von Kaliumarsenat einzutreten scheint. Hieraus erklären sich wohl die vergeblichen Versuche von Werther[341]), ein einheitliches Kalium-Uranylarsenat darzustellen, doch zeigte Rimbach[269]), daß dieses Salz durch längeres Behandeln von Kaliumuranat mit Arsensäurelösung als blaßgelbes, unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $KUO_2AsO_4 \cdot 3^1/_2H_2O$ entsteht und daß es beim Auswaschen mit Wasser beständig ist.

Uranylcarbonat. Einheitliche Uranylcarbonate konnten bisher nicht erhalten werden. Bei der Fällung von Uranylsalzen mit Alkalicarbonat tritt sofort weitgehende Hydrolyse ein, und man erhält Niederschläge, die entweder aus Gemischen von Uranat und basischem Carbonat oder aus basischen Carbonaten wechselnder Zusammensetzung bestehen[298, 354, 355]). Dagegen findet sich ein natürliches, sehr reines Uranylcarbonat als Rutherfordin in Ostafrika (Bezirk Morogoro) als Umwandlungsprodukt von Pecherz[8]).

Komplexe Uranylcarbonate. Das an sich nicht beständige Uranylcarbonat bildet lösliche Komplexe mit den Alkalicarbonaten, die eine Scheidung des Urans von Calcium, Aluminium und den seltenen Erden, ausgenommen Thorium und Zirkonium, ermöglichen.

Uranylkaliumcarbonat $K_4UO_2(CO_3)_3$ wird nach Ebelmen[22]) aus einer Lösung von Kaliumuranat in Kaliumbicarbonat durch Verdampfen bei gelinder Temperatur gewonnen oder nach Aloy[74]) durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumuranylcyanid. Es bildet hexagonale, kleine Prismen, die an trockener Luft beständig sind. In Wasser löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt, mit heißem Wasser tritt teilweise Hydrolyse ein, mit Kali- oder Natronlauge wird Uranylhydroxyd vollständig gefällt.

Uranylammoniumcarbonat. Péligot und Ebelmen behandelten frisch gefälltes Ammoniumuranat mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat bei 60° bis 70°, während Burcker[356]) auf ein lösliches Uranylsalz Ammoniumcarbonat und Ammoniak einwirken ließ. In beiden Fällen entsteht eine gelbe Lösung, die beim Verdampfen gelbe, monokline Kristalle von der Zusammensetzung $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ ausscheidet. Eine eingehende Untersuchung hierüber liegt von Giolitti und Vecchiavelli[357]) vor. Schon die auffallenden Veränderungen des Absorptionsspektrums der Ammoniumcarbonatlösung gegenüber dem einfacher Uranylsalze weist auf ihren komplexen Charakter hin. Gibt man zu einer konzentrierten Uranylnitratlösung bei 50° bis 55° eine konzentrierte Ammoniumcarbonatlösung (5 Mol Carbonat auf 2 U), so scheidet sich beim Erkalten eine hellgelbe Kristallkruste von $(NH_4)_6(UO_2)_2(CO_3)_5 \cdot 4H_2O$ ab. Aus einer Lösung mit überschüssigem Ammoniak (3 Mol Carbonat auf 1 U) kristallisiert das oben angeführte Salz $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$. Am besten verfährt man so, daß man zu einer Lösung von Uranylnitrat bei 50° etwa doppelt soviel Ammoniumcarbonat zufügt, als zu einer klaren Lösung erforderlich ist, und dann den vierten Teil des Volumens an Ammoniak. Kristallographische Messungen von de la Prévostaye[268]) und von Keferstein[358]). Die Dichte beträgt 2,773. Die Kristalle verlieren bei 100° ziemlich schnell Ammoniak; schon bei 130° besteht der Rückstand fast ausschließlich aus Urantrioxyd (s. S. 937). Nach Ebelmen[22]) lösen sich bei 18,6° 6,04 Teile des Salzes in 100 Teilen Wasser. In wässeriger Lösung zersetzt es sich mit steigender Temperatur, und zwar findet die Dissoziation ebenso wie beim trockenen Erhitzen unter Bildung von UO_3 statt.

Das entsprechende Uranylnatriumcarbonat $Na_4UO_2(CO_3)_5$ wird nach Ebelmen durch Lösen von frisch gefälltem Natriumuranat in Natriumbicarbonat, nach Anthon[359]) durch Einwirkung eines Überschusses von Natriumcarbonat auf eine Lösung von Uranylacetat dargestellt. Es scheidet sich aus der Lösung in Form gelber Krusten ab.

Das Uranylthalliumcarbonat $Tl_4UO_2(CO_3)_3$ ist außerordentlich schwer löslich und scheidet sich sofort aus einer Carbonatlösung des Urans auf Zusatz von Thallonitrat in charakteristischen Kriställchen aus, die zum mikrochemischen Nachweise des Urans dienen können[360]).

Uranylcalciumcarbonat $Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 10H_2O$ kommt in der Natur als Uranothallit auf Uranpecherz vor, ebenso der Voglit, der außer Calcium auch Kupfer enthält. Ein wasserhaltiges basisches Uranylcalciumcarbonat ist der Liebigit.

Uranylsalze organischer Säuren.

Wie bereits erwähnt (S. 930), sind die Uranylsalze organischer Säuren besonders durch die bei ihnen vielfach auftretende Neigung zur Komplexbildung bemerkenswert. In dieser Beziehung sei allgemein auf die Abhandlungen von Mazzucchelli und seiner Mitarbeiter hingewiesen, die ein reiches Material enthalten[231, 232, 250, 251]). Im folgenden werden nur die wichtigsten Salze besprochen*).

Uranylformiat $UO_2(HCO_2)_2 \cdot H_2O$ wird nach Courtois[370]) durch

*) Eine Zusammenstellung der Uranylverbindungen mit organischen Säuren und Basen, die übrigens nur die neueste Literatur berücksichtigt, siehe bei A. Müller[371]).

Erwärmen von Uranylhydroxyd mit Ameisensäure, nach Müller[371]) am besten aus Peruransäure und Ameisensäure erhalten unter Zusatz von Platinasbest als Reduktionskatalysator. Aus der bei vermindertem Druck konzentrierten Lösung scheiden sich beim Eindunsten gelbe oktaedrische Kristalle des Monohydrats ab. Die Dichte d_{19^0} beträgt 3,695. Bei 110° verliert das Formiat das Kristallwasser ohne Zersetzung. Die Angaben von Oechsner de Coninck und Raynaud[372]) über die Eigenschaften des Monohydrats stimmen zum Teil mit denen von Courtois und Müller nicht überein. Es ist wenig löslich in Wasser (nach Courtois 7,2 Proz.) und Ameisensäure. Die wässerigen Lösungen hydrolysieren leicht unter Abscheidung basischer Salze. Gegenstand vielfacher Untersuchung ist die photochemische Empfindlichkeit des Formiats in Lösung gewesen. Auch das feste Salz färbt sich im Lichte dunkelgrün, unter dem Einfluß ultravioletter Strahlung allmählich schwarz. Die wässerige Lösung trübt sich unter solchen Umständen schnell. Über die photochemischen Einflüsse und die damit verbundenen Wirkungen s. S. 923ff. Die Bestimmung der Äquivalent-Leitfähigkeit ergibt nach Dittrich[249]) bei 25°:

v:	64	128	256	512	1024	2048	$l/_1/_2\,UO_2(HCO_2)_2$
λ:	34,5	39,3	43,6	45,7	51,2	59,6	rez. Ohm.

Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$. Das Acetat ist neben dem Nitrat das wichtigste Uranylsalz des Handels. Es wird wegen seiner verhältnismäßig schweren Löslichkeit vielfach zur Reinigung uranhaltiger Rohmaterialien benutzt. Nicht selten sind die unter der Bezeichnung „Uranium aceticum purissimum" usw. angebotenen Handelsprodukte stark mit Natriumuranylacetat, auch mit Uranylnitrat verunreinigt (Aloy, Zehenter, Wyrouboff[373])). Die Darstellung erfolgt am einfachsten aus reinem Uranylhydroxyd und Essigsäure; ob nach dem Verfahren von Wertheim[23]), nach dem Uranylnitrat zunächst bis zur Zersetzung erhitzt und dann der Rückstand in Essigsäure gelöst wird, ein von Nitrat freies Acetat erhalten werden kann, erscheint fraglich. Aus der Lösung kristallisiert das Salz in rhombischen, stark fluoreszierenden Prismen. Die Dichte bei 15° beträgt nach Zehenter[373]) 2,893. 100 Teile Wasser lösen bei 15° 7,694 g des Dihydrats. Es verliert das Kristallwasser bei 110° und geht bei 275° vollständig in UO_3 über. Das wasserfreie Acetat bildet sich nach Vanino[374]) und nach Spaeth[375]) auch unter heftiger Reaktion, wenn man Essigsäureanhydrid auf Uranylnitrat bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure oder Salzsäure einwirken läßt. Außer dem Dihydrat ist ein Trihydrat erhalten worden, dessen Bildungsbedingungen aber nicht bekannt sind. Es kristallisiert im tetragonalen System.

Die Lösung des Acetats hydrolysiert sowohl im Dunkeln als auch bei Belichtung; nur findet im Licht außerdem eine langsame Zersetzung unter Gasentwicklung statt. Hierüber s. S. 923. Im diffusen Licht scheidet sich aus einer Uranylacetatlösung langsam ein kristallisiertes basisches Acetat $UO_2(OH)_2 \cdot UO_2(C_2H_3O_2)_2$ ab; beim Abdampfen und Kochen einer mindestens 10proz. Lösung erhält man einen schwefelgelben Niederschlag von $2UO_2(OH)_2 \cdot UO_2(C_2H_3O_2)$; erst weit verdünntere Lösungen scheiden Uranylhydroxyd ab.

Die Äquivalent-Leitfähigkeit beträgt nach Dittrich[249]) bei 25° in rez. Ohm:

($v = l/_1/_2\,UO_2(C_2H_3O_2)_2$)

v:	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
λ:	6,84	8,53	10,9	14,2	18,5	23,4	28,4	34,7	41,3

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 27,1.$

Die Werte von Winston und Jones[308]) für 25° sind der Größenordnung nach völlig unvereinbar mit den von Dittrich bestimmten. Von Winston und Jones weichen wiederum nicht unbeträchtlich ab die von Howard und Jones[309]) gegebenen Zahlen.

Die niedrigen Werte der Äquivalentleitfähigkeit weisen auf komplexe Molekeln in der Lösung hin; hiermit stehen im Einklang die von Dittrich aus kryoskopischen Bestimmungen berechneten geringen Dissoziationsgrade (Mol.-Gew. von $UO_2(C_2H_3O_2)_2 = 388{,}2$):

l/Mol:	4	8	16	32
Mol.-Gew.:	309,2	259,3	227,9	191,9
i:	1,26	1,50	1,71	2,03
Diss.-Grad:	0,13	0,25	0,35	0,51

Wie die anderen Uranylsalze vermag auch das Acetat Äther und Ammoniak zu addieren (v. Unruh[257])).

Im Anschluß hieran seien noch einige Angaben über die Löslichkeit und das Verhalten der Lösungen von Uranylsalzen aliphatischer normaler Säuren bei Belichtung nach den Angaben von Courtois[370]) wiedergegeben:

	Löslichkeit in Wasser		Verhalten der Lösung im Sonnenlicht
Formiat . .	7,20 Proz.	(15°)	Fällung von bas. Salz, Redukt. $CO_2 + CO$
Acetat . .	7,73 „	(17°)	Fällung v. violettem Hydroxyd $CO_2 + CH_4$
Propionat .	8,48 „	(19°)	„ $CO_2 + C_2H_6$
Butyrat . .	10,35 „	(17°)	„ $CO_2 + nCH_2$
Isobutyrat .	4,25 „	(20°)	„ „
Isovalerianat	3,72 „	(14°)	„ „

Komplexe Uranylsalze der normalen aliphatischen Säuren.

Die Uranylsalze der normalen aliphatischen Säuren, beginnend mit der Essigsäure, zeichnen sich durch eine besonders große Neigung zur Bildung von Komplexen aus. Die komplexen Acetate sind zuerst von Wertheim[23]), dann von Rammelsberg[376]), später von Zehenter[373]) eingehend behandelt worden. Sie können sämtlich aus der gemischten Lösung der Bestandteile in Essigsäure oder aus den entsprechenden Uranaten, meist schön kristallisiert, mit lebhaft grüngelber Fluoreszenz erhalten werden. Im folgenden wird nur ein tabellarischer Überblick über die bisher bekannten komplexen Uranylacetate gegeben ($Ac = C_2H_3O_2$):

$LiUO_2(Ac)_3 \cdot 3H_2O$ u. $5H_2O$
$NaUO_2(Ac)_3$
$KUO_2(Ac)_3$ u. $^1/_2H_2O$
$NH_4UO_2(Ac)_3$ u. $3H_2O$
$AgUO_2(Ac)_3 \cdot H_2O$

$Ca(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 6H_2O$
$Sr(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 6H_2O$
$Ba(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 6H_2O$

$Tl(UO_2)_2(Ac)_5 \cdot 2H_2O$

$MnUO_2(Ac)_4 \cdot 6H_2O$
$Mn(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 12H_2O$

$Mg(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 7H_2O$ u. $12H_2O$
$Zn(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 7H_2O$
$Cd(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 7H_2O$
$Co(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 7H_2O$
$Ni(UO_2)_2(Ac)_6 \cdot 7H_2O$

$NaCu(UO_2)_3(Ac)_9 \cdot 9H_2O$
$NaZn(UO_2)_3(Ac)_9 \cdot 9H_2O$
$NaCo(UO_2)_3(Ac)_9$
$NaNi(UO_2)_3(Ac)_9 \cdot 9H_2O$
$NaCd(UO_2)_3(Ac)_9 \cdot 9H_2O$

Über die Beständigkeit dieser Komplexe gegen Wasser ist nur wenig bekannt. Nach den Angaben von Zehenter scheiden das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz beim Kochen kristallinische Hexauranate $K_2U_6O_{19} \cdot 10H_2O$ und $(NH_4)_2U_6O_{19} \cdot 10H_2O$ ab, während das Natriumsalz im wesentlichen unter Bildung von Uranylhydroxyd, also weitergehend hydrolysiert wird. Dittrich hat wohl ziemlich einwandfrei durch Leitfähigkeitsbestimmungen an gemischten Lösungen von Uranylacetat und Natriumacetat bewiesen, daß in der Lösung komplexe Ionen vorhanden sind. Die Gemische zeigen nämlich eine kleinere spezifische Leitfähigkeit als die des reinen Natriumacetats, während sich z. B. beim Chlorid und Sulfat die Leitfähigkeit beim Mischen mit den entsprechenden Natriumsalzen rein additiv darstellt. Hiermit steht im Zusammenhang, daß in solchen gemischten Acetatlösungen, wenn sie konzentrierter sind, das Uran zur Anode wandert.

Von höheren Fettsäuren hat Rimbach[269]) folgende Komplexe untersucht. und ihr Verhalten gegen Wasser studiert:

Uranylkaliumpropionat $KUO_2(C_3H_5O_2)_3$ wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gespalten.

Uranylammoniumpropionat $NH_4(UO_2)_2(C_3H_5O_2)_5 \cdot 2H_2O$ ist beständig gegen Wasser.

Uranylkaliumbutyrat $KUO_2(C_4H_7O_2)_3$ zerfällt durch Wasser, ebenso Uranylkaliumvalerianat $KUO_2(C_5H_9O_2)_3 \cdot 2H_2O$.

Uranyloxalat $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$. Das Oxalat ist wegen seiner Schwerlöslichkeit wichtig für die Reindarstellung von Uranverbindungen. Die Darstellung geschieht am besten durch Fällung einer konzentrierten Lösung von Uranylnitrat. Das Oxalat bildet ein gelbes Kristallpulver. Es verliert bei 110^0 2 Mol Wasser. Die Löslichkeit in Wasser beträgt nach Ebelmen bei 14^0 etwa 0,8 Proz., bei 100^0 etwa 3,3 Proz.; Mineralsäuren und Alkalioxalate lösen leicht. Die wässerige Lösung trübt sich im Sonnenlicht unter Abscheidung von violetten Reduktionsprodukten und entwickelt Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. (Näheres über die photolytische Wirkung s. S. 923.) Die Bestimmung der Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25^0 ergab folgende Werte (Dittrich[249])):

v:	64	128	256	512	1024	2048	$l/_1/_2 UO_2(C_2O_4)$
λ:	8,00	8,93	10,10	11,55	13,75	16,42	rez. Ohm.

Die Werte bleiben mit der Zeit nicht konstant, sondern fallen infolge der durch die Lichtempfindlichkeit verursachten langsamen Zersetzung allmählich ab. Die Größenordnung der Leitfähigkeit und ihr Gefälle mit der Verdünnung ist auffallend klein, was auf eine sehr geringe Dissoziation schließen läßt.

Komplexe Uranyloxalate. Die Fähigkeit zur Bildung beständiger und gut kristallisierender Komplexe mit Alkalioxalaten ist beim Uranyloxalat in hohem Maße ausgeprägt. Sie können aus den gemischten Lösungen der Bestandteile oder durch Einwirkung von Alkalibioxalaten auf Urantrioxyd leicht erhalten werden. Die ältesten Angaben rühren von Péligot[5]) und von Ebelmen[155]) her, in neuerer Zeit beschäftigten sich mit diesem Gebiet

Lienau[279]), Rosenheim und Lienau[377]), ferner Wyrouboff[158]) und in neuester Zeit Colani[378]).

Die folgende Übersicht gibt die bisher bekannten Komplexe wieder:

$Li_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 4^1/_2(5^1/_2)H_2O$	$K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$
$Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 4, 5, 6H_2O$	$Cs_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3$
$K_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ $(3^1/_2 H_2O)$	$(NH_4)_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$
$Rb_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_4(UO_2)(C_2O_4)_3$
$(NH_4)_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ u. $3H_2O$	$Na_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5 \cdot 13H_2O$
$Ba(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 10H_2O$	$K_6(UO_2)_2(C_2O_4)_5 \cdot 10H_2O$

Die Bildungsverhältnisse dieser Komplexe sind zum Teil durch die systematischen Löslichkeitsbestimmungen, die von Colani an den Systemen Wasser, Uranyloxalat und Natrium-, Kalium-, Ammoniumoxalat angestellt wurden, geklärt. Im allgemeinen weisen die Eigenschaften der Doppeloxalate in Lösung auf schwache Komplexe hin. Die Bestimmung der Äquivalent-Leitfähigkeit des Natriumuranyloxalats $Na_2(UO_2)(C_2O_4)_2$ durch Rosenheim und Lienau[377]) ergab:

v:	32	64	128	256	512	1024 l/½ Mol
λ:	66,0	72,5	76,9	81,7	86,1	90,8 rez. Ohm.

Die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 24{,}8$ spricht annähernd für das Vorliegen eines neutralen Salzes einer zweibasischen, komplexen Säure, die in freiem Zustande allerdings nicht erhalten werden konnte.

Auch die Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen von Dittrich[249]) bestätigen die Auffassung, daß in den Lösungen von Uranyloxalat und Natriumoxalat komplexe Molekeln vorhanden sind; sie zeigen unzweideutig, daß beim Mischen der Lösungen der Einzelbestandteile Ionen verschwinden. Dementsprechend wandert in solchen Lösungen das Uran zur Anode.

Uranyltartrat $UO_2(C_4H_4O_6) \cdot 3H_2O$. Diese zuerst von Péligot dargestellte Verbindung hat Itzig[379]) aus einer Lösung von Uranyltrioxyd in Weinsäure erhalten. Dittrich[249]) bestimmte die Äquivalent-Leitfähigkeit bei 25°:

v:	8	16	32	64	128	256	512	1024 l/½ Mol
λ:	24,1	32,1	41,2	51,8	64,6	79,0	93,5	107,9 rez. Ohm

Die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 62{,}54$ ist, ähnlich wie beim Sulfat, abnorm hoch. Die Bestimmung des Dissoziationsgrades durch Gefrierpunktserniedrigung ergibt bei $v = 8$ das Molekulargewicht 408,1 (theor. = 418,2), $i = 1{,}03$ und $\alpha = 0{,}03$, also nur eine sehr geringe Dissoziation; demnach müssen die Werte der Leitfähigkeit durch Hydrolyse stark beeinflußt sein.

Die von Itzig ausgeführte Bestimmung des molaren optischen Drehungsvermögens des Salzes in wässeriger Lösung $M_D = +403{,}9$ (410,2) zeigt, daß ein stark optisch aktiver Komplex vorliegt, da für ein neutrales Tartrat die Molekulardrehung zwischen 58 und 63 liegen müßte. Es scheint demnach das Uranyltartrat die Konstitution einer Uranylweinsäure

$$HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COO(UO_2)OH$$

zu besitzen. Tatsächlich verhält sich die Lösung auch chemisch komplex, da Kaliumion keinen Niederschlag gibt, Ammoniak unvollständig fällt und Kalilauge in kleinen Mengen die Lösung nicht trübt. Daß die Alkalitartrate des Urans in Lösung komplexe Molekeln enthalten, hat zuerst Walden[380]) gefunden, indem er feststellte, daß Uranylnitrat, zu alkalischer Wein-

säurelösung hinzugefügt, eine beträchtliche Steigerung der optischen Aktivität bewirkt; diese Steigerung ist allgemein nur dann erheblich, wenn es sich um organische Säuren handelt, die außer Carboxylgruppen noch eine oder mehrere Hydroxylgruppen besitzen, wie die Weinsäure oder Äpfelsäure. Itzig[379]) zeigte dann, daß in einer frisch bereiteten Lösung von Urantrioxyd in Kaliumbitartrat die optische Molarrotation (etwa 500) ungefähr das achtfache der bei den einfachen neutralen Tartraten beobachteten beträgt. Ganz analog verhält sich die Äpfelsäure. Den Gang dieser Drehungssteigerung haben Großmann und Loeb[381]) verfolgt, indem sie zu einer Weinsäurelösung steigende Mengen Uranylnitrat und Natriumhydroxyd zusetzten, wobei ein Maximum der Drehung auftrat, wenn auf 1 Mol Weinsäure 1 Mol Uranylsalz und 3 Mol NaOH vorhanden waren. In Übereinstimmung hiermit stellte Dittrich fest, daß die spezifische Leitfähigkeit von Uranyltartrat-Natriumtartratlösungen kleiner ist als die des reinen Natriumtartrats. Die Verhältnisse liegen hier also ebenso wie beim Acetat und Oxalat, denen sich auch das Citrat in seinem Verhalten anschließt.

In festem Zustande ist ein Kaliumsalz $K_2UO_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot 2H_2O$ durch Einwirkung von Kaliumbitartrat auf überschüssiges Uranylhydroxyd und Fällung der Lösung mit Alkohol von Frisch[382]) dargestellt worden.

Uranylsilicat. Nach Bornträger fällt ein kristallinisches Uranylsilicat aus, wenn man eine 10proz. Uranylsalzlösung mit einer Wasserglaslösung versetzt. Ein natürliches Calcium-Uranylsilicat ist der Uranotil $Ca(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$, ähnlich der Uranophan.

Uranylsilicofluorid ist nach Stolba[363]) löslich in Wasser und Alkohol.

Uranylborat. Uranylsalze werden durch Boraxlösung gefällt[2]).

Uranylperborat UBO_4 entsteht nach Bruhat und Dubois[364]) aus UO_2 und Perboraten als sehr beständige gelbe Verbindung.

Uranate.

In den Uranaten tritt das Urantrioxydhydrat (Uranylhydroxyd) als Säure auf, indem die Wasserstoffatome der Hydroxyle durch stark positive Elemente ersetzbar sind. Ähnlich wie bei der Molybdänsäure und der Wolframsäure sind außer den normalen Uranaten $R^I_2UO_4$ andere existenzfähig, die sich von Polyuransäuren ableiten, doch ist die Vielgestaltigkeit hier eine wesentlich geringere. Am häufigsten treten Verbindungen der Di- oder Pyrouransäure $R^I_2U_2O_7$ auf, die sich regelmäßig bilden, wenn wässerige Lösungen von Uranylsalzen mit Basen gefällt werden, während die normalen Monouranate im allgemeinen aus Schmelzfluß erhalten werden. Außerdem sind noch Triuranate $R^I_2U_3O_{10}$ ($R_2O \cdot 3UO_3$), Tetrauranate $R_2U_4O_{13}$ ($R_2O \cdot 4UO_3$), Pentauranate $R^I_2U_5O_{16}$ ($R_2O \cdot 5UO_3$) und Hexauranate $R^I_2U_6O_{19}$ ($R_2O \cdot 6UO_3$) bekannt, doch tritt diese Mannigfaltigkeit nur bei den Kalium- und Natriumsalzen auf, während mit schwächer positiven Metallen nur die Mono- und Diuranate beständig zu sein scheinen. Die Uranate sind in Wasser sämtlich unlöslich; ob sie überhaupt nicht hydrolytisch gespalten werden, ist in den meisten Fällen nicht untersucht worden. Nur beim Lithiumuranat ist die Abspaltung von LiOH nachgewiesen.

Lithiumuranat Li_2UO_4 wird nach der Methode von Ditte[390]) (s. bei K_2UO_4) aus U_3O_8 und Lithiumchlorid erhalten; es ist gegen Wasser weniger beständig als die Kalium- und Natriumuranate.

Natriumuranate. Monouranat Na_2UO_4 wird nach Ditte[390]) durch Schmelzen von U_3O_8 und Natriumchlorid oder durch Erhitzen mit Natriumchlorat erhalten. Es bildet rötlichgelbe bis grüngelbe Prismen oder Blättchen. Zimmermann[67]) kristallisierte es aus geschmolzenem Natriumchlorid um.

Diuranat $Na_2U_2O_7$ kann in wasserfreiem Zustande aus trockenem Uranylchlorid, Chlornatrium und Chlorammonium wie das Kaliumsalz erhalten werden oder aus dem Hexahydrat durch Glühen. Durch Fällung von Uranylnitratlösung mit Natronlauge entsteht das Hexahydrat (Patera[394])). Der gelbe Niederschlag verliert sein Wasser fast vollständig über Schwefelsäure. Das Natriumdiuranat wird als Urangelb in der Glasfabrikation, als Färbemittel und als Porzellanfarbe gebraucht. Ein helles Gelb erzielt man durch Zersetzung einer Lösung von Uranylnatriumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure, ein Orangegelb durch Zersetzung desselben Doppelsalzes mit Natronlauge im Überschusse.

Triuranat $Na_2U_3O_{10}$, von Drenckmann[393]) in derselben Weise wie das Kaliumhexauranat gewonnen, bildet ein goldglänzendes Kristallpulver.

Pentauranat $Na_2U_5O_{16} \cdot 5H_2O$ wurde von Zehenter[373]) durch Kochen der Lösung von Natriumuranylacetat als orangefarbenes Pulver erhalten.

Kaliumuranate. Monouranat K_2UO_4. Nach dem Verfahren von Ditte[390]) schmilzt man U_3O_8 und Kaliumchlorid zusammen, nach Zimmermann[67]) ein Gemisch von Uranylchlorid mit 4 Teilen KCl und 16 Teilen NH_4Cl, nach Grandeau[347]) Uranylphosphat und Kaliumsulfat, nach Brunck[391]) erhitzt man Urantrioxyd mit Kaliumchlorat. Beim Auslaugen der Schmelzen bleiben orangegelbe, pseudohexagonale Blättchen des Monouranats zurück. Ebenso bildet sich nach Ditte das **Rubidiumuranat** Rb_2UO_4.

Diuranat $K_2U_2O_7$. Wertheim[23]) zersetzte Kaliumuranylcarbonat, Berzelius Kaliumuranylacetat durch Glühen oder schmolz Urantrioxyd mit Kaliumcarbonat zusammen. Es bildet ein glänzendes Kristallpulver, das je nach der Darstellung gelb bis orangerot gefärbt ist. Das Trihydrat $K_2U_2O_7 \cdot 3H_2O$ entsteht durch Fällen der Lösungen von Uranylsalzen mit überschüssiger Kalilauge und Trocknen des Niederschlags bei 100° (Patera[392])). Lufttrocken soll der Niederschlag nach Stolba[363]) 6 Mol Wasser enthalten.

Tetrauranat $K_2U_4O_{13} \cdot 5H_2O$ erhielt Zehenter[373]) durch Abdampfen einer Lösung von Kaliumuranylacetat als gelbes Pulver.

Hexauranat $K_2U_6O_{19} \cdot 6H_2O$ soll nach Drenckmann[393]) durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit saurem Uranylsulfat über dem Gebläse unter einer Decke von Kaliumchlorid, Auslaugen der Schmelze mit siedendem Wasser und Trocknen des Rückstandes im Vakuum als gelbes Pulver erhalten werden, während Zehenter[373]) das Dekahydrat durch Kochen einer Lösung von Kaliumuranylacetat als mikroskopisches Pulver gewann.

Ammoniumuranate. Das Diuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ fällt aus den Lösungen der Uranylsalze mit Ammoniak als gelbes Pulver aus, das sich bei 100° unverändert trocknen läßt (vgl. S. 976). Dieses Salz wird sowohl zur Abscheidung des Urans aus Rohprodukten benutzt als auch zur analytischen Fällung aus der Lösung des Ammoniumdoppelcarbonats. Aus der technischen Uranyl-Natriumcarbonatlösung kann es durch Kochen mit Ammoniumsulfat gewonnen werden (Stolba[384])). In Wasser ist das Uranat sehr wenig löslich, leicht löslich dagegen in Ammoniumcarbonatlösung.

Ein Hexauranat $(NH_4)_2U_6O_{19} \cdot 10H_2O$ wurde von Zehenter[373]) durch

langes Kochen einer Lösung von Ammoniumuranylacetat als gelbes, mikrokristallinisches Pulver gewonnen.

Hydroxylaminuranat $(NH_3OH)_2UO_4$. K. A. Hofmann[385]) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von 10 g Hydroxylaminchlorid auf 20 g Uranylnitrat, in wenig Wasser gelöst, nach Zugabe von 100 ccm 7proz. Ammoniak. Hierbei löst sich das zuerst ausfallende Ammoniumuranat wieder auf, und es kristallisiert ein glänzend gelbes Kristallpulver des Ammoniak-Additionsproduktes $(NH_3OH)_2UO_4 \cdot 2NH_3$. Bei 70° entweicht NH_3; bei sehr langsamem Erhitzen auf 120° bleibt reine Uransäure zurück. Essigsäure liefert ein Hydroxylamin-Uranylacetat.

Durch Einwirkung von Wasser bildet sich das Hydrat $(NH_3OH)_2UO_4 \cdot H_2O$ in langgestreckten, leuchtend gelben Platten. Es kann auch direkt aus Uransäure oder Uranylnitrat beim Behandeln mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung erhalten werden, oder nach Kohlschütter und Vogdt[386]) am schnellsten, indem man zu dem durch Alkali aus Uranylsalzlösungen gefälltem Alkalidiuranat Hydroxylaminchlorid bis zu saurer Reaktion zugibt. Im Vakuum auf 200° erhitzt, verpufft das Salz explosionsartig und gibt dabei Ammoniak und Stickstoffoxydul. Wird die Zersetzung in dünner Schicht bei 125° vorgenommen, so entweichen Ammoniak und Wasser, während Stickstoff und Stickstoffoxydul fast vollständig in der Uransäure „gelöst" bleiben; diese Gase werden durch Säuren in Freiheit gesetzt oder auch durch Erhitzen im Vakuum auf etwa 300°. Dieses Verhalten entspricht dem der Edelgase entwickelnden Mineralien, bei denen die Aufspeicherung des Heliums wohl auch unter Bildung einer solchen Gaslösung zustande kommt. In beiden Fällen aber scheint diese Löslichkeit nur bei Gegenwart geringer Mengen gebundenen Wassers aufzutreten. Vgl. hierzu die andere Auffassung von Friedheim[387]), ferner Kohlschütter und Hofmann[388]) und Hofmann und Kohlschütter[389]).

Erwähnt seien noch die interessanten Verbindungen $(NH_3OH)(NH_3OK)UO_4 \cdot H_2O$ und das entsprechende Natriumsalz $(NH_3ONa)_2UO_4 \cdot 6H_2O$, gut kristallisierende Verbindungen, die sich aus einer Lösung von Uranylnitrat und Hydroxylaminchlorid ausscheiden, wenn man soviel 10proz. Alkalilauge zusetzt, bis der entstehende gelbe Niederschlag gelöst ist[388]).

Calciumuranate $CaUO_4$ und CaU_2O_7, **Strontiumuranate** $SrUO_4$ und SrU_2O_7, **Bariumuranate** $BaUO_4$ und BaU_2O_7 und **Magnesiumuranate** $MgUO_4$ und MgU_2O_7. Außer dem Schmelzverfahren von Ditte (s. bei K_2UO_4) führt bei der Darstellung der Monouranate der Erdalkalimetalle auch eine von Oechsner de Coninck[395]) angegebene Methode zum Ziele, nach der die Lösung von Uranylchlorid mit Calcium-, Strontium-, Barium- oder Magnesiumchlorid und dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird. Es fallen dann die Uranate als dunkelgelbe Kristallpulver aus. Die Diuranate können nach den bei den Alkalidiuranaten angegebenen Methoden gewonnen werden.

Von Schwermetalluranaten ist bisher nur ein **Silberuranat** $Ag_2U_2O_7$ dargestellt worden. Nach Guyard[105]) entsteht beim Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in eine Lösung von Uranylnitrat ein orangeroter Niederschlag des Diuranats, das auch Alibegoff[104]) auf ähnliche Weise dargestellt zu haben scheint. Umsetzung zu Silberuranat erfolgt auch bei der Einwirkung von amorphem Kaliumuranat mit schmelzendem Silbernitrat.

Ein **Wismuturanat** $(BiOH)UO_4 \cdot H_2O$ kommt natürlich als Uranosphaerit vor (Winkler[352]).

Uranperoxyd und Peruranate.

Uranperoxyd (Peruransäure, Überuransäure, Urantetroxyd) $UO_4 \cdot 2H_2O$. Diese interessante Verbindung wurde zuerst von Fairley[396]) dargestellt. Setzt man Wasserstoffperoxyd zu einer Uranylnitrat- oder -acetatlösung, am besten so, daß ein Überschuß von Uranylsalz unangegriffen bleibt, so entsteht ein gelblichweißer Niederschlag eines Peroxydhydrats, der sich bei 100° ohne Sauerstoffverlust trocknen läßt und dann 2 Mol Wasser enthält. Bei Gegenwart von Alkali oder Erdalkali bleibt die Fällung infolge der Bildung löslicher Peruranate aus. Näher wurden die Bedingungen der Fällung von Mazzucchelli[397]) untersucht, um eine Grundlage für die quantitative Abscheidung des Urans mit Wasserstoffperoxyd zu gewinnen. In Wasser und in Ammoniumchloridlösung ist das Peroxyd nur sehr wenig löslich; in 1 Liter lösen sich ungefähr 5,25 bis 9,5 mg UO_4. Bei Gegenwart von Säuren scheint es bis zu einem gewissen Grade beständig zu sein. Sulfate stören die Fällung, Acetate, Oxalate, Tartrate, Fluoride in stärkerer Konzentration verhindern sie, weil sich lösliche Komplexe bilden. Von den Chloriden wirken insbesondere die der Erdalkalimetalle verzögernd.

Das wasserfreie Peroxyd UO_4 soll sich nach Fairley sehr langsam aus einer mit einem großen Überschuß von Wasserstoffperoxyd versetzten Uranyllösung als schwerer kristallinischer Niederschlag abscheiden, doch konnte Alibegoff[398]) diese Beobachtung nicht bestätigen, so daß die Existenzfähigkeit dieser Verbindung in Frage steht. Beim Erhitzen verglimmt das Peroxyd unter Sauerstoffentwicklung und Hinterlassung von UO_3 oder U_3O_8. Wie Melikoff und Pissarjewski[399]) feststellten, macht verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) Wasserstoffperoxyd frei. Mangansuperoxyd, Cobalt- und Nickelsuperoxyd entwickeln ebenfalls Sauerstoff. Nach Fairley entwickelt konzentriertere Salzsäure Chlor.

Die Auffassung der Konstitution dieses Peroxyds hängt eng mit der über die Konstitution der sogenannten Peruranate zusammen. Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf UO_4 Kaliumperuranat und Urantrioxyd gebildet werden:

$$3UO_4 + 4KOH \rightarrow 2UO_3 + K_4UO_8 + 2H_2O,$$

gab Fairley Veranlassung zu der Annahme, das Peroxyd sei ein Urantrioxydsalz von der Form $(UO_3)_2UO_6$; doch haben Melikoff und Pissarjewski diese Formel wohl mit Sicherheit als unrichtig erwiesen. Es wurde nämlich von ihnen gezeigt, daß das Natrium- und Lithiumperuranat durch Aluminiumhydroxyd quantitativ in Natrium- oder Lithiumperoxyd und UO_4 gespalten werden, daß ferner Kohlendioxyd auf die Bariumperuranate unter Bildung von Bariumcarbonat und Wasserstoffperoxyd einwirkt, also gerade so wie auf Bariumperoxyd. Hieraus ist zu schließen, daß diese Peruranate Metallperoxydverbindungen sind:

$$Li_2O_2 \cdot (UO_4)_2,\ (Na_2O_2)_2 \cdot UO_4 \text{ und } (BaO_2)_2 \cdot UO_4.$$

Die Einwirkung von Alkali auf UO_4 geht demnach so vor sich, daß UO_4 teilweise zu UO_3 unter Bildung von Alkaliperoxyd reduziert wird. Ähnlich verhält sich auch Titanperoxyd TiO_3 zu den Alkalien, das hierbei teilweise in TiO_2 übergeht und gleichzeitig das Pertitanat $(Na_2O_2) \cdot TiO_3$ liefert. Für das wasserfreie

UO_4 schlagen Melikoff und Pissarjewski die Strukturformel $UO_2\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$ vor, wodurch es als wahres Peroxyd vom Wasserstoffperoxydtypus gekennzeichnet wird.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so sind die Peruranate nicht eigentlich als Salze einer Überuransäure H_2UO_5 oder H_2UO_6 zu betrachten, sondern eher als Additionsprodukte von Alkali- oder Erdalkaliperoxyden an das Peroxyd UO_4. Ähnliches gilt nach den Untersuchungen von Melikoff und Pissarjewski auch für die Permolybdate, Perwolframate und Pertitanate. Die Frage nach der Konstitution der Peruranate kann jedoch keinesfalls als abgeschlossen gelten; sie bedarf zu ihrer Klarstellung noch einer eingehenden Untersuchung. Vor allem wäre die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Uranylhydroxyd selbst und auf die Uranate näher zu studieren.

Die Bildungswärme der Reaktion

$$UO_3 \cdot H_2O + H_2O_2 \rightarrow UO_4 \cdot 2H_2O$$

beträgt nach Pissarjewski[402]) —6,15 cal, die Reaktionswärme der Reaktion

$$(Na_2O_2)_2 \cdot UO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + UO_2SO_4 + 3H_2O + O_3$$

+36,5 cal.

Lithiumperuranat $Li_2O_2 \cdot (UO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Aus der orangegelben Lösung von Uranylnitrat, Lithiumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd fällt Alkohol das Salz in kleinen hellgelben Kristallen. Ein anderes Salz $(Li_2O_2)_2 \cdot UO_4$ ist sehr unbeständig.

Natriumperuranat $(Na_2O_2)_2 \cdot UO_4 \cdot 8H_2O$ wird beim Lösen von Uranylhydroxyd oder des Peroxydhydrats in Natronlauge unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd erhalten. Aus konzentrierteren Lösungen scheidet es sich allmählich in gelben, sternförmig gruppierten Nadeln ab, aus verdünnteren kristallisiert es auf Zusatz von Alkohol. Beschränkt man die Menge des Alkalis, so scheidet sich mit Alkohol vor dem gelben Salze ein tief rotes, langsam kristallinisch werdendes Öl von der Zusammensetzung $Na_2O_2 \cdot (UO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ab.

Kaliumperuranat $(K_2O_2)_2 \cdot UO_4 \cdot 10H_2O$ wird wie das Natriumsalz gewonnen, ist aber unbeständiger als jenes.

Ammoniumperuranat $(NH_4)_2O_2 \cdot (UO_4)_2 \cdot 8H_2O$ fällt aus Uranylnitratlösung, die mit Wasserstoffperoxyd und überschüssigem Ammoniak versetzt wurde, auf Zusatz von Alkohol als orangegelber, in Wasser leicht löslicher, kristallisierter Niederschlag aus.

Bariumperuranat $(BaO_2)_2 \cdot UO_4 \cdot 8H_2O$ bildet sich durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid als kristallinisches, orangefarbenes Pulver, dagegen erhält man das Salz $BaO_2 \cdot (UO_4)_2 \cdot 9H_2O$ in derselben Weise aus dem Ammoniumsalze als gelben, flockigen Niederschlag.

Entsprechend gewinnt man auch das **Calciumperuranat** $(CaO_2)_2 \cdot UO_4 \cdot 10H_2O$ und das **Kupferperuranat** $(CuO_2)_2 \cdot UO_4$ (?).

Die Umsetzung des Natriumsalzes mit Nickelsulfat führt wahrscheinlich zu dem **Nickelperuranat** $(NiO)_2 \cdot UO_4$, mit Bleiacetat scheidet sich ein dunkelorangefarbenes, kristallinisches Pulver eines **Bleiperuranats** $(PbO)_2 \cdot UO_4 + PbO \cdot UO_3$ ab. In diesen beiden Fällen findet also keine Peroxydation des Metalloxyds statt.

Eigentümliche **Komplexe von Uranperoxyd** mit Salzen anorganischer und organischer Säuren haben Mazzucchelli und Bimbi[400]) beschrieben.

So erhält man aus einer Lösung von Natriumuranylpyrophosphat $Na_2UO_2(P_2O_7)$, wenn man ihr eine äquivalente Menge Natriumpyrophosphat und Wasserstoffperoxyd zusetzt, ein Natriumpyrophosphatperuranat $Na_4P_2O_7 \cdot (UO_4)_2 \cdot 18H_2O$, eine wachsähnliche, in Wasser lösliche Masse; ähnlich ein Ammoniumcarbonatperuranat $(NH_4)_2CO_3 \cdot UO_4 \cdot 2H_2O$. Ebenso sind komplexe Peruranate mit organischen Säuren bekannt, wie Ammoniumuranylacetatperuranat $(NH_4)_2UO_2(C_2H_3O_2)_4 \cdot UO_4$, Ammoniumuranyloxalatperuranat $(NH_4)_2UO_2(C_2O_4)_2 \cdot UO_4$ und $(NH_4)_6UO_2(C_2O_4)_4 \cdot UO_4$ und ähnliche Verbindungen mit Valeriansäure, Bernsteinsäure und Phtalsäure.

Literatur.

1) Klaproth, Beiträge **2**, 197, 1789; Crells Ann. **2**, 387, 1789.

2) Richter, N. Gegenst. d. Chem. **1**, 1; **9**, 36; Gehlen (Neues allgem. Journ. der Chem.) **4**, 402, 1804.

3) Arfvedson, Pogg. Ann. **1**, 245, 1824; Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **44**, 8, 1825.

4) Berzelius, Pogg. Ann. **1**, 359, 1824; Schweiggers Journ. **44**, 191, 1825; J.-B. Berz. **22**, 116, 1843.

5) Péligot, Compt. rend. **12**, 735, 1841; **22**, 487, 1846; **42**, 73, 1856; Journ. prakt. Chem. **23**, 494, 1841; **24**, 442, 1841; **38**, 152, 1846; Ann. Chim. Phys. [3] **5**, 5, 1842; **12**, 549, 1844; **22**, 329, 1848; [4] **17**, 368, 1869; J.-B. **1847/48**, 418; **1856**, 585; **1868**, 227.

6) Beck, Lehre von den Erzlagerstätten. Bd. I, S. 408, 1909.

7) Moore u. Kithil, A Preliminary Report on Uranium, Radium and Vanadium. Washington 1913. Bur. of mines. Dep. of the Int. Bull. 70.

8) Marckwald, Zentralbl. f. Min. u. Geol. **1906**, 761.

9) Dunstan u. Blake, Proc. Roy. Soc. **76**, 253, 1905; Dunstan u. Jones, ebenda **77**, 546, 1906.

10) Troost u. Ouvrard, Compt. rend. **102**, 1422, 1882.

11) Hillebrand, Z. anorg. Chem. **3**, 243, 1893.

12) Hillebrand, Bull. U. S. Geol. Surv. Nr. 113, 1893.

13) Hillebrand u. Melville, Bull. U. S. Geol. Surv. Nr. 90, S. 30, 1892; Amer. Chem. Journ. **14**, 1, 1891.

14) Kobayashi-Ogawa, Sc. Reports Tôhoku Imp. Univ. Sendai Japan I, 201, 1912; N. Jahrb. Min. **1913**, II, 12.

15) Friedel u. Cumenge, Compt. rend. **128**, 532, 1899; Bull. soc. min. **22**, 28, 1899; Hillebrand u. Ransome, Amer. Chem. Journ. [4] **10**, 138, 1900; Crook u. Blake, Min. Mag. **15**, 171, 1910.

16) Ward, Min. Journ. **103**, 1134, 1913.

17) Hidden u. Makintosh, Z. Kryst. **19**, 91, 1891.

18) Eine erschöpfende Behandlung aller dieser Mineralien siehe bei Brögger, Die Mineralien der südnorwegischen Granit-Pegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanniobate. Kristiania 1906.

19) Wuorinen, Über das Vorkommen und die chemische Zusammensetzung der Wiikitmineralien. Ann. Acad. Sc. Fennicae Ser. A. **7**, Nr. 11, 1916.

20) Baskerville, Engin. Min. Journ. **87**, 203, 1909.

21) Szilard, Radium **6**, 233, 1909.

22) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **5**, 189, 1842; Lieb. Ann. **43**, 286, 1842.

23) Wertheim, J. prakt. Chem. **29**, 207, 1842.

24) Mendelejeff, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **8**, 178, 1872.

25) Zimmermann, Lieb. Ann. **216**, 1, 1882.

26) Ruff u. Heinzelmann, Z. anorg. Chem. **72**, 63, 1911.

27) Hauser, Z. f. analyt. Chem. **47**, 677, 1908.

28) Keetman, Über die Auffindung des Ioniums. Diss. Berlin 1909.

29) Rose, Z. analyt. Chem. **1**, 411, 1862; Remelé, Z. analyt. Chem. **4**, 371, 1865; Zimmermann, Lieb. Ann. **199**, 15, 1879; **216**, 1, 1882.

30) Giolitti, Gazz. chim. ital. **35**, II, 145, 1905.
31) Kern, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 685, 1901.
32) Giolitti, Gazz. chim. ital. **34**, II, 166, 1904.
33) Patera, Dingl. polyt. Journ. **180**, 242, 1866; vgl. Cl. Winkler, Z. analyt. Chem. **8**, 357, 1869 und Bornträger, ebenda **34**, 437, 1895.
34) Smith u. Wallace, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 279, 1898; Elektrochem. Ztschr. **8**, 167, 1898.
35) Kollock u. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 607, 1901.
36) Wherry u. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 806, 1907.
37) Belohoubek, Journ. prakt. Chem. **99**, 23, 31, 1866; Z. analyt. Chem. **6**, 120, 1867.
38) Zimmermann, Lieb. Ann. **204**, 207, 1880; **213**, 300, 1882; **232**, 285, 1886.
39) Hillebrand, U. S. Geolog. Surv. Nr. 78, S. 90, 1889.
40) Patera, Dingl. polyt. Journ. **132**, 36, 1854; **141**, 371, 1856; Journ. prakt. Chem. **61**, 379, 1854; **69**, 118, 1856.
41) Giesecke, Dingl. polyt. Journ. **124**, 355, 1852; Journ. prakt. Chem. **55**, 445, 1852.
42) Wöhler, Die Mineral-Analyse in Beispielen. Göttingen 1861, S. 156; Pogg. Ann. **64**, 94, 1845.
43) Riddle, Trans. Amer. Ceram. Soc. **8**, 210, 1906.
44) Minton, ebenda **9**, 771, 1907.
45) Odernheimer, Färber-Ztg. **5**, 17, 1894; D.R.P. 72523.
46) Werner, Bull. soc. ind. Mulhouse **1892**, 542.
47) Schnauß, Chem.-Ztg. **16**, 842, 1892.
48) Stieglitz, Phot. Arch. **33**, 52, 1892.
49) Namias, Bayr. Ind. Gewerbebl. **26**, 529, 1895.
50) Lumière u. Seyewetz, Monit. scientif. [4] **19**, 101, 1905.
51) Roche, Journ. Soc. Chem. Ind. **7**, 231, 1888.
52) Kužel, D.R.P. 194348, 194707; Planchon, D.R.P. 194896.
53) Killing, Journ. f. Gasbel. **39**, 697.
54) Chesneau, Compt. rend. **122**, 473, 1896.
55) Moissan, „Le four électrique", Paris 1897, S. 238.
56) Férée, Bull. soc. chim. [3] **25**, 622.
57) Woroschilsky, Chem.-Ztg. **1890**, 1002.
58) Fleckseder, Arch. exp. Pathолog. u. Pharmakol. **56**, 54, 1906.
59) Chittenden u. Lambert, Z. Biol. **25**, 513, 1889.
60) Loew, Bull. Coll. Agr. Tokyo **5**, 173; Chem. Centralbl. **1902**, II, 1331.
61) Agulhon u. Sazerac, Bull. soc. chim. [4] **11**, 868, 1912; Compt. rend. **155**, 1186, 1912; ebenda **156**, 162, 1913; Agulhon u. Robert, Compt. rend. **158**, 349, 1914.
62) P. Becquerel, Compt. rend. **156**, 164, 1913.
63) Lepierre, Compt. rend. **156**, 1179, 1913; Bull. soc. chim. [4] **13**, 491, 1913.
64) Acqua, Arch. Farmacol. sperim. **14**, 81, 1912; Atti Lincei [5] **22**, II, 390, 1914.
65) Pulman, Z. anorg. Chem. **37**, 113, 1903.
66) Péligot, Ann. chim. phys. [3] **5**, 5, 1842.
67) Zimmermann, Lieb. Ann. **213**, 290, 1882; **216**, 1, 1883.
68) Moissan, Compt. rend. **113**, 2, 1891; **116**, 347, 1893; **122**, 1088, 1896; Ann. chim. phys. [7] **9**, 264; Le four électrique. Paris 1897.
69) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **25**, 344, 1901.
70) Moissan, Compt. rend. **122**, 1302, 1896.
71) Aloy, Ann. chim. phys. [7] **24**, 412, 1901; Recherches sur l'Uranium et ses composés. Thèse 21, Paris 1901, S. 14.
72) Giolitti u. Tavanti, Gazz. chim. ital. **38**, II, 239, 1908.
73) Stavenhagen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 3065, 1899.
74) Burger, Reduktionen durch Calcium. Diss. Basel 1907, S. 19.
75) Keeney, Engin. Mining Journ. **106**, 405, 1918; Chem. Centralbl. **1919**, II, 354.
76) Edelerden u. Erze, Ztschr. f. das Gesamtgebiet der seltenen Erden und Erze usw. **1**, 115, 1920.
77) Guertler u. Pirani, Z. f. Metallkunde **11**, 1, 1919.
78) Zimmermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 2739, 1884; Lieb. Ann. **232**, 310, 1886.

79) Donath, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 742, 1879.
80) Zimmermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 847, 1882; Lieb. Ann. **216**, 1, 1883.
81) Blümcke, Wied. Ann. **24**, 263, 1885.
82) Dewar, Proc. Roy. Soc. A **89**, 158, 1913.
83) St. Meyer, Wied. Ann. **68**, 324, 1899; Wiener Monatsh. **20**, 369, 1899.
84) Fischer u. Rideal, Z. anorg. Chem. **81**, 170, 1913.
85) Muthmann u. Fraunberger, Sitzungsber. bayer. Akad. **34**, 214, 1904.
86) Sborgi, Atti Accad. Linc. [5] **21**, I, 135, 1912; Gazz chim. ital. **42**, II, 144, 1912.
87) Exner u. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig u. Wien 1911 bei Franz Deuticke. Siehe ferner Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911 bei Alfred Hölder; Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente, Jena 1905 bei Gustav Fischer; Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Leipzig 1912 bei S. Hirzel, Bd. 6.
88) Russel u. Rossi, Proc. Roy. Soc. London A **87**, 478, 1912.
89) Meißner, Ann. Phys. [4] **50**, 713, 1916.
90) Siegbahn u. Friman, Phys. Ztschr. **17**, 17, 61, 1916; Phil. Mag. [6] **32**, 39, 1916; Siegbahn, Compt. rend. **162**, 787, 1916.
91) Moissan, Compt. rend. **122**, 274, 1896.
92) Lebeau, Compt. rend. **152**, 955, 1911; Bull. soc. chim. [4] **9**, 512, 1911.
93) Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1546, 1910.
94) Ruff u. Goecke, Z. f. angew. Chem. **24**, II, 1459, 1911.
95) Tiede u. Birnbräuer, Ztschr. anorg. Chem. **87**, 129, 1914.
96) Lebeau u. Damiens, Compt. rend. **156**, 1987, 1913; Ann. chim. phys. [9] **8**, 221, 1917.
97) Haber u. Greenwood, Z. Elektrochem **21**, 241, 1915; D.R.P. Nr. 229126, 1909; vgl. Haber u. Le Rossignol, Z. Elektrochem. **19**, 68, 1913.
98) Defacqz, Compt. rend **147**, 1050, 1908; Bull. soc. chim. [4] **5**, 3, 1909.
99) Wedekind, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1198, 1913.
100) Guillet, Bull. soc. d'encourag. **101**, II, 254; II, 1902; nach Gmelin-Kraut, Handbuch **3**, 1, S. 1566.
101) Gillet u. Mack, Journ. Ind. Engin. Chem. **9**, 342, 1917; Gillet, Bull. Amer. Inst. Min. Engin. **1918**, 1653; Engineering **105**, 41, 1918; Chem. Centralbl. **1918**, I, 311; **1919**, I, 213; **1919**, II, 574.
102) Keeney, Engin. Min. Journ. **106**, 405, 1918; Bull. Amer. Inst. Min. Engin. **1918**, 1321; Chem. Centralbl. **1919**, II, 353, 573.
103) Giolitti u. Agamennone, Atti Accad. Linc. [5] **14**, I, 114, 165, 1905.
104) Alibegoff, Lieb. Ann. **233**, 104, 131, 135, 1882.
105) Guyard, Bull. soc chim. [2] **1**, 69, 1864.
106) Zimmermann, Lieb. Ann. **213**, 300, 1882.
107) Péligot, Ann. chim. phys. [3] **5**, 20, 1842; Lieb. Ann. **43**, 266, 1842.
108) Rosenheim u. Loebel, Z. anorg. Chem. **57**, 234, 1908.
109) Colani, Compt. rend **137**, 382, 1903; Ann. chim. phys. [8] **12**, 59, 1907; Colani, Recherches sur les composés uraneux. Paris 1907.
110) Rammelsberg, Ber. Kgl. Preuß. Akad. **1872**, 447.
111) Bolton, On the fluorine compounds of Uranium. Berlin 1866, S. 15; Ber. Preuß. Akad. **1866**, 299.
112) Hermann, Über einige Uranverbindungen. Göttingen 1861, S. 32.
113) Smithells, Journ. Chem. Soc. **43**, 125, 1883.
114) Ditte, Compt. rend. **91**, 115, 1880; Ann. chim. phys. [6] **1**, 338, 1884.
115) Giolitti u. Agamennone, Atti Accad. Lincei [5] **14**, I, 114, 1905.
116) Giolitti, Gazz. chim. ital. **34**, II, 166.
117) Camboulives, Compt. rend. **150**, 175, 1910.
118) Roscoe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1131, 1874.
119) Rügheimer u. Gonder, Lieb. Ann. **364**, 45, 1908.
120) Arend u. Knop, Chem. Centralbl. **1857**, 164.
121) Aloy u. Auber, Bull. soc. chim. [4] **1**, 569, 1907.
122) Kohlschütter u. Rossi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1472, 1901.
123) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **21**, 613, 1899.
124) Orloff, Journ. russ. phys. Ges. **35**, 513, 1903; Chem. Centralbl. **1903**, II, 484.

125) Richards u. Merigold, Proc. Amer. Acad. **37**, 365, 1902; Z. anorg. Chem. **31**, 235, 1902.
126) Hönigschmid, Wiener Monatsh. **36**, 51, 1915; Sitzungsber. Akad. Wien. Math.-naturw. Kl. **123**, Abt. IIa, 1914.
127) Guichard, Compt. rend. **145**, 921, 1907; Bull. soc. chim. [4] **3**, 11, 1908.
128) Moissan, Compt. rend. **122**, 1089, 1896; Bull. soc. chim. [3] **17**, 267, 1897.
129) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **21**, 264, 1899.
130) Mixter, Z. anorg. Chem. **78**, 221, 1912; vgl. W. Biltz, Z. anorg. Chem. **109**, 134, 1919.
131) Hillebrand, Z. anorg. Chem. **3**, 249, 1893.
132) Zimmermann, Lieb. Ann. **232**, 273, 1886.
133) Smith u. Matthews, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 687, 1895.
134) Uhrlaub, Die Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff. Diss. Göttingen 1861.
135) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **135**, 900, 1902.
136) von der Pfordten, Lieb. Ann. **222**, 142, 1883.
137) Sabatier u. Senderens, Bull. soc. chim. [3] **13**, 870, 1895; Compt. rend. **120**, 618, 1895.
138) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **23**, 368, 1900.
139) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1904**, 448.
140) Parsons, Journ. Ind. and Engin. Chem. **9**, 466, 1917.
141) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1909**, 744.
142) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **5**, 199, 1842.
143) Wedekind u. Horst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 105, 1915.
144) Honda, vgl. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911 bei Gebrüder Borntträger, S. 76.
145) Regnault, Ann. chim. phys. **62**, 358, 1836.
146) Smith u. Shinn, Z. anorg. Chem. **7**, 47, 1894.
147) Greenwood, Journ. chem. soc. **93**, 1483, 1908.
148) Raynaud, Compt. rend. **153**, 1480, 1911; Bull. soc. chim. [4] **11**, 802, 1912.
149) Colani, Compt. rend. **155**, 1249, 1912.
150) Isambert, Compt. rend. **80**, 1087, 1875.
151) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **21**, 613, 1899.
152) Hofmann u. Höschele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 20, 1915.
153) H. Rose, Gilb. Ann. **73**, 139, 1823.
154) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281, 1904; siehe auch Röhrig, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 239, 1888.
155) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **5**, 189, 1842; Journ. prakt. Chem. **27**, 385, 1842.
156) Giolitti u. Bucci, Gazz. chim. ital. **35**, II. 151 u. 162, 1905.
157) Kohlschütter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3619, 1901.
158) Wyrouboff, Bull. soc. franç. mineral. **32**, 340, 1909.
159) Rammelsberg-Fock, Ber. Kgl. Preuß. Akad. **1886**, 603; Chem. Abhandl. Berlin 1888, S. 216.
160) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1901**, 483; **1902**, 94, 161; **1905**, 275.
161) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 318, 1842; **56**, 125, 1842; **59**, 1, 1843; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 1003, 1872.
162) Klüß, Lieb. Ann. **246**, 191, 1888.
163) Colani, Ann. chim. phys. [8] **12**, 59, 1907.
164) Chastaing, Bull. soc. chim. [2] **34**, 20, 1880.
165) Hautefeuille u. Margottet, Compt. rend. **96**, 849, 1144, 1883.
166) Johnsson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 976, 1889.
167) Troost, Compt. rend. **101**, 210, 1885.
168) Lancien, Compt. rend. **144**, 1434, 1907.
169) Gibbs, Amer. Chem Journ. **17**, 174, 1895.
170) Orloff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 375, 1902; Chem. Centralbl. **1902**, II, 99.
171) Seekamp, Lieb. Ann. **122**, 115, 1862; **133**, 253, 1865; **278**, 373, 1893.
172) Roscoe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1131, 1874.

173) Ruff u. Heinzelmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 492, 1909; Z. anorg. Chem. **72**, 63, 1911.
174) Pimmer, Zur Charakterisierung des Uranpentachlorids. Diss. Zürich 1904.
175) Loebel, Über Halogenverbindungen des Urans. Diss. Berlin 1907.
176) Oechsner de Coninck, Ann. chim. phys. [7] **28**, 5, 1903.
177) Janda, Österr. Zeit. Berg- u. Hüttenw. **49**, 325, 340.
178) Oechsner de Coninck u. Camo, Bull. Acad. Belg. **1901**, 321.
179) Michael u. Murphy, Amer. Chem. Journ. **44**, 365, 1910.
180) Bourion, Ann. chim. phys. [8] **21**, 58, 1910.
181) Mc Coy u. Ashman, Amer. Journ. Sc. Sill. [4] **26**, 521, 1908.
182) Remelé, Pogg. Ann. **124**, 126, 1865; Z. anal. Chem. **4**, 379, 1865.
183) Russell, Phys. Ztschr. **13**, 59, 1912.
184) Streintz, Ann. Phys. [4] **9**, 854, 1902.
185) Zimmermann, Lieb. Ann. **204**, 204, 1880.
186) Mc Coy u. Bunzel, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 367, 1909.
187) Luther u. Mitchie, Z. Elektroch. **14**, 826, 1908.
188) Titlestad, Z. phys. Chem. **72**, 257, 1910.
189) E. Baur, Z. phys. Chem. **63**, 683, 1908; **72**, 323, 1910; **80**, 668, 1912; Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. Zürich **62**, 201, 1917; Helv. chim. acta **1**, 186, 1918; Schweiz. Chem.-Ztg. **2**, 40, 1918.
190) Samsonow, Z. wiss. Photogr. **9**, 12, 1910.
191) Schiller, Z. phys. Chem. **80**, 641, 1912.
192) Trümpler, Z. phys. Chem. **90**, 385, 1915.
193) Hatt, Z. phys. Chem. **92**, 513, 1918.
194) Scholl, Ann. Phys. [4] **16**, 193, 417, 1905.
195) Goldmann, Ann. Phys. [4] **27**, 449, 1908.
196) Bach, Compt. rend. **116**, 1145, 1893; Arch. sc. phys. nat. [4] **5**, 401, 1898.
197) Euler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3411, 1904.
198) Fay, Amer. Chem. Journ. **18**, 269, 1896.
199) Bucholz, Ann. chim. phys. [1] **56**, 142, 1805.
200) Niepce u. Corvisart, Compt. rend. **49**, 370, 1859; Lieb. Ann. **113**, 114, 1860.
201) Bonaparte, Journ. prakt. Chem. [1] **30**, 308, 1843.
202) Burnett, Liverpool Journ. Phot. **1857**.
203) Bolton, Amer. Journ. Sc. Sillim. [2] **48**, 206, 1869.
204) Chastaing, Ann. chim. phys. [5] **11**, 145, 1877.
205) Wisbar, Lieb. Ann. **262**, 232, 1891.
206) Neuberg, Biochem. Ztschr. **13**, 305, 1908; **27**, 271, 1910; **29**, 279, 1910; **39**, 158, 1912.
207) Baur, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 852, 1913.
208) Berthelot u. Gaudechon, Compt. rend. **152**, 262, 1911; **157**, 333, 1913.
209) Bruner u. Kozak, Z. Elektroch. **17**, 354, 1911.
210) Bolin, Z. phys. Chem. **87**, 490, 1914.
211) Jorissen u. Reicher, Z. phys. Chem. **31**, 142, 1899.
212) Jorissen, Z. angew. Chem. **12**, 521, 1899.
213) Luther u. Plotnikow, Z. phys. Chem. **61**, 513, 1908.
214) Bacon, The Philippine Journ. of Sc. **2**, 129, 1907; Chem. Centralbl. **1907**, II, 1054; vgl. E. Baur, Z. phys. Chem. **80**, 668, 1912.
215) Usher u. Priestley, Proc. Lond. Roy. Soc. **78**, 318, 1906; vgl. E. Baur, Z. phys. Chem. **80**, 668, 1912.
216) Ostwald, Z. phys. Chem. **2**, 127, 1888.
217) Plotnikow, Z. phys. Chem. **58**, 214, 1907.
218) Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3509, 1901.
219) Deussen, Wiedem. Ann. **66**, 1128, 1898.
220) Formánek, Qualitat. Spektralan. anorg. Körper. Berlin 1900 bei Mückenberger.
221) Morton u. Bolton, Chem. News **28**, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268, 1873.
222) Boehlendorff, Studien zur Absorptionsspektralanalyse. Diss. Erlangen 1890.
223) Knoblauch, Wied. Ann. **43**, 738, 1891.
224) Hagenbach, Pogg. Ann. **146**, 65, 232, 375, 508, 1872.

225) Hiebendaal, Acad. Proefschr. Utrecht 1873.
226) Oeffinger, Über die Lichtabsorpt. d. Uransalze. Diss. Tübingen 1866.
227) Bremer, Einfluß der Temp. gefärbter Lösungen auf die Absorptionsspektren derselben. Diss. Erlangen 1890; Z. anorg. Chem. **1**, 104, 1892.
228) E. Becquerel, Compt. rend. **101**, 205, 1885.
229) Jones u. Strong, Amer. Chem. Journ. **43**, 37, 1910; **45**, 1030, 1911; **47**, 27, 1912. The Absorption Spectra of solutions of comparatively rare salts. Washington 1911, publ by the Carnegie Institution; Jones u. Guy, Amer. Chem. Journ. **49**, 1, 1913.
230) Merton, Proc. Roy. Soc. London A **87**, 138, 1912; Journ. Chem. Soc. **105**, 23, 1914.
231) Mazzucchelli u. Greco d'Alceo, Atti Accad. Lincei [5] **21**, II, 850, 1912; Mazzucchelli u. Perrot, Atti Accad. Lincei [5] **22**, II, 445, 1913.
232) Mazzucchelli, Atti Accad. Lincei [5] **23**, I, 953, 1914.
233) Henri u. Landau, Compt. rend. **158**, 181, 1914.
234) Sorby, Proc. Roy. Soc. **17**, 511, 1869; Phil. Mag. [4] **39**, 65, 1870.
235) Sorby, Proc. Roy. Soc. **18**, 197, 1870; Phil. Mag. [4] **39**, 450, 1870.
236) H. Becquerel, Ann. chim. phys. [6] **14**, 170, 1888.
237) Lubarsch, Pogg. Ann. **153**, 420, 1874.
238) H. Becquerel, Compt. rend. **122**, 420, 501, 559, 689, 762, 1086, 1896; **128**, 771, 1899.
239) E. Becquerel, Ann. chim. phys. [3] **55**, 86, 1859; **57**, 101, 1859.
240) H. Becquerel, Compt. rend. **138**, 184, 1904.
241) E. Becquerel, Ann. chim. phys. [4] **27**, 539, 1872; Compt. rend. **75**, 296, 1872.
242) H. Becquerel, Compt. rend. **144**, 459, 1907.
243) Stokes, Phil. Trans. **1852**, II, 497 u. 517.
244) Morton u. Bolton, Chem. News **28**, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 266, 1878.
245) Lommel, Wied. Ann. **3**, 251, 1878; C. G. Schmidt, Wied. Ann. **58**, 103, 1878; Nichols u. Merritt, Phys. Rev. **19**, 18, 1904; Geiger, Abh. naturf. Ges. Nürnberg **16**, 1, 1905.
246) Goldstein, Wien. Akad. Ber. **80**, II, 151, 1879.
247) E. Becquerel, Compt. rend. **101**, 205, 1885.
248) E. Becquerel, Ann. chim. phys. [3] **55**, 5, 1859; Phipson, Compt. rend. **50**, 316, 1860; Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**, 360, 1901; H. Becquerel, Compt. rend. **133**, 199, 1901; Precht, Phys. Ztschr. **3**, 457, 1902; Trautz, Z. phys. Chem. **53**, 1, 1905.
249) Dittrich, Z. phys. Chem. **29**, 449, 1899.
250) Mazzucchelli und Greco d'Alceo, Atti Accad. Lincei [5] **21**, II, 620, 1912.
251) Mazzucchelli u. Sabatini, Gazz. chim. ital. **45**, II, 225, 1915.
252) E. F. Smith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 751, 1880.
253) Luckow, Z. analyt. Chem. **19**, 18, 1880.
254) Pierlé, Journ. Phys. Chem. **23**, 517, 1919.
255) Smithells, Journ. Chem. Soc. **35**, 760, 1879.
256) Baker, Journ. Chem. Soc. **35**, 767, 1879; Lieb. Ann. **202**, 240, 1880.
257) v. Unruh, Einw. v. Ammoniak auf Uranylsalze. Diss. Rostock 1909.
258) Miolati u. Alvisi, Atti Accad. Lincei [5] **6**, II, 376, 1897.
259) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **148**, 1769, 1909; Bull. acad. Belg. **1903**, 709; Ann. chim. phys. [8] **3**, 500, 1904.
260) Mylius u. Dietz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2774, 1901.
261) Regelsberger, Lieb. Ann. **227**, 119, 1885.
262) West u. Jones, Amer. Chem. Journ. **44**, 508, 1910.
263) Ordway, Amer. Journ. Sc. Sillim. [2] **26**, 208, 1858.
264) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **25**, 153, 1901.
265) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1904**, 836.
266) Leeds, Journ. Amer. Chem. Soc. **3**, 1882.
267) Rammelsberg, Handb. d. kristallogr. Chemie, Berlin 1855, S. 215.
268) de la Provostaye, Ann. chim. phys. [3] **6**, 165, 1842.
269) Rimbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 461, 1904.
270) Groth, Chem. Krystallographie I, 595.
271) Wells u. Boltwood, Z. anorg. Chem. **10**, 181, 1895.
272) Großmann u. Schück, Z. anorg. Chem. **50**, 21, 1906.

273) Kalischer, Zur Kenntnis der Halogenide des höherwert. Wolframs u. Molybdäns. Diss. Berlin 1902.
274) Williams, Journ. prakt. Chem. **69**, 355, 1856.
275) Berthemot, Ann. chim. phys. [2] **44**, 387, 1830; Oechsner de Coninck, Compt. rend. **135**, 900, 1902; Bull. Acad. Belg. **1902**, 1025.
276) Sendtner, Lieb. Ann. **195**, 325, 1879.
277) Brunck, Z. anorg. Chem. **10**, 222, 1895.
278) Lebeau, Compt. rend. **154**, 1808, 1912.
279) Lienau, Beiträge zur Kenntnis der Uranylsalze. Diss. Berlin 1898.
280) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1901**, 222.
281) Moissan, Compt. rend. **115**, 1031, 1892.
282) Malaguti, Ann. chim. phys. [3] **9**, 463, 1843.
283) Berzelius, Jahresber. **24**, 118, 1845.
284) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **23**, 368, 1900.
285) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **153**, 63, 1911.
286) Milbauer, Z. anorg. Chem. **42**, 433, 1904.
287) Milbauer, Z. anorg. Chem. **42**, 450, 1904.
288) Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 77, 1842.
289) Salvadori, Chem.-Ztg. **36**, 513, 1912.
290) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **21**, 158, 1890.
291) Artmann, Z. anorg. Chem. **79**, 327, 1913; **80**, 280, 1913.
292) Patera, Journ. prakt. Chem. **51**, 122, 1850.
293) Kohlschütter, Lieb. Ann. **314**, 311, 1901.
294) Girard, Compt. rend. **34**, 22, 1852.
295) Röhrig, Journ. prakt. Chem. **37**, 239, 1888.
296) Kohlschütter, Lieb. Ann. **311**, 1, 1900.
297) Scheller, Lieb. Ann. **144**, 238, 1867.
298) Seubert u. Elten, Z. anorg. Chem. **4**, 79, 1893.
299) Faktor, Pharm. Post **34**, 485, 1901.
300) Schultz-Sellack, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 332, 1871.
301) Spring, Bull. Acad. Belg. **1904**, 306; Oechsner de Coninck, ebenda **1904**, 833.
302) Reinsch, Z. Kryst. **9**, 561, 1884.
303) Schmidt bei Clarke, Amer. Chem. Journ. **5**, 240, 1883.
304) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **4**, 213, 231, 1895.
305) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1901**, 122, 222.
306) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1901**, 349; **1902**, 94; **1905**, 275.
307) Aloy, Compt. rend. **122**, 1541, 1896.
308) Winston u. Jones, Amer. Chem. Journ. **46**, 403, 1911.
309) Howard u. Jones, Amer. Chem. Journ. **48**, 526, 1912.
310) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1902**, 161; Ann. chim. phys. [7] **28**, 5, 1903.
311) Athanasesco, Compt. rend. **103**, 271, 1886.
312) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1904**, 1171; **1905**, 50, 94, 151, 182.
313) Kohn, Z. anorg. Chem. **59**, 111, 1908.
314) Nilson, Researches of the salts of selenious acid. Upsala 1875.
315) Boutzoureano, Ann. chim. phys. [6] **18**, 341, 1889.
316) Hönigschmid, Sitzungsber. Akad. Wien Math.-naturw. Kl. **123**, Abt. IIa, 1914.
317) Aloy, Compt. rend. **132**, 551, 1901.
318) Lescoeur, Ann. chim. phys. [7] **7**, 416, 1896.
319) de Forcrand, Compt. rend. **156**, 1207, 1913.
320) Iwanow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 678, 1912; Chem.-Ztg. **36**, 297, 499, 1912.
321) Siemssen, Chem. Ztg. **36**, 423, 1912.
322) Müller, Chem.-Ztg. **40**, 38, 1916; **41**, 439, 1917.
323) Andrews, Chem.-Ztg. **36**, 423, 1912.
324) Späth, Wiener Monatsh. **33**, 853, 1912.
325) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **131**, 12, 19, 1303, 1900; **132**, 90, 1901; Bull. soc. chim. [4] **17**, 422, 1915.

326) Ley, Z. phys. Chem. **30**, 193, 1899; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 2658, 1900.
327) Wasiljeff, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 570, 1910; Chem. Centralbl. **1910**, II, 1527.
328) Schultz-Sellack, Z. f. Chem. [2] **6**, 646, 1870; vgl. Drenckmann, Z. ges. Naturw. **17**, 134, 1861 u. Ditte, Ann. chim. phys. [5] **18**, 337, 1879.
329) Markétos, Compt. rend. **155**, 210, 1912.
330) Löwenstein, Z. anorg. Chem. **63**, 69, 1909.
331) Lebeau, Compt. rend. **152**, 439, 1911; **155**, 163, 1912.
332) de Forcrand, Compt. rend. **156**, 1044, 1207, 1913.
333) Aloy, Compt. rend. **122**, 1541, 1896.
334) Meyer u. Wendel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 4055, 1903.
335) Lancien, Bull. Sciences Pharmacol. **18**, 213, 1911; Chem. Centralbl. **1912**, I, 208.
336) Rammelsberg, Ber. Kgl. Preuß. Akad. **1872**, 447.
337) Rammelsberg, Pogg. Ann. **132**, 500, 1867.
338) Pascal, Compt. rend. **157**, 932, 1913; Bull. soc. chim. [4] **13**, 1089, 1913.
339) Debray, Ann. chim. phys. [5] **61**, 419, 1861.
340) Bourgeois, Bull. soc. chim. **19**, 733, 1897.
341) Werther, Journ. prakt. Chem. **43**, 321, 1848.
342) Kitchin, Chem. News **27**, 199, 1875.
343) Pincus, Journ. prakt. Chem. **76**, 104, 1859; Arendt u. Knop, Chem. Centralbl. **1856**, 769, 803.
344) Heintz, Lieb. Ann. **151**, 216, 1869.
345) Persoz, Ann. chim. phys. [3] **20**, 315, 1847.
346) Girard, Compt. rend. **34**, 22, 1852.
347) Grandeau, Ann. chim. phys. [6] **8**, 223, 1886.
348) Ouvrard, Compt. rend. **110**, 1333, 1880.
349) Barthe, Compt. rend. **152**, 1396, 1911.
350) Aloy, Bull. soc. chim [3] **34**, 21, 1880.
351) Goldschmidt, Z. Krystallogr. **31**, 468, 1899.
352) Winkler, Journ. prakt. Chem. [2] **7**, 7, 1873.
353) Werther, Lieb. Ann. **68**, 313, 1848.
354) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belg. **1904**, 363.
355) Parkman, Amer. Journ. Sc. Sillim. [2] **34**, 326, 1862.
356) Burcker, Journ. Pharm. Chim. [4] **27**, 347, 1878.
357) Giolitti u. Vecchiavelli, Gazz. chim. ital. **35**, II, 170, 1905.
358) Keferstein, Pogg. Ann. **59**, 275, 1856.
359) Anthon, Dingl. polyt. Journ. **156**, 207, 288, 1860.
360) Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse I, 150; Verlag Leopold Voß 1915.
361) Pascal, Compt. rend. **157**, 932, 1913; Bull. soc. chim. [4] **15**, 11, 1914.
362) Pascal, Compt. rend **158**, 1672, 1914; vgl. Skey, Chem. News **16**, 201.
363) Stolba, Z. analyt. Chem. **3**, 72, 1864.
364) Bruhat u. Dubois, Compt. rend. **140**, 506, 1905.
365) Orloff, Chem.-Ztg. **31**, 375, 1907.
366) Formánek, Lieb. Ann. **257**, 102, 1890.
367) Briggs, Z. anorg. Chem. **56**, 246, 1908.
368) Lefort, Compt. rend. **87**, 748, 1878.
369) Klein, Bull. soc. chim. [2] **36**, 207, 1881; Ann. chim. phys. [5] **28**, 391, 1883.
370) Courtois, Compt. rend. **158**, 1511, 1914; Bull. soc. chim. [4] **13**, 449, 1913.
371) Müller, Z. anorg. Chem. **93**, 267, 1915; **103**, 55, 1918.
372) Oechsner de Coninck u. Rayaud, Bull. soc. chim. [4] **13**, 221, 1913.
373) Zehenter, Wiener Monatsh. **21**, 235, 1900.
374) Vanino, Chem.-Ztg. **35**, 1005, 1911.
375) Späth, Wiener Monatsh. **33**, 235, 1912.
376) Rammelsberg, Ber. Kgl. Preuß. Akad. **1884**, 857; Wied. Ann. **24**, 293, 1885.
377) Rosenheim, Z. anorg. Chem. **20**, 281, 1899.
378) Colani, Compt. rend. **163**, 123, 1916; **165**, 111, 234, 1917.
379) Itzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3822, 1901.
380) Walden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2889, 1897.

381) Großmann u. Loeb, Z. phys. Chem. **72**, 93, 1910.
382) Frisch, Arch. Pharm. **131**, 188, 1866.
383) Biltz u. Clinch, Z. anorg. Chem. **40**, 218, 1904.
384) Stolba, Z. analyt. Chem. **3**, 74, 1864.
385) Hofmann, Z. anorg. Chem. **15**, 75, 1897.
386) Kohlschütter u. Vogdt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1419, 1905.
387) Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2352, 1905.
388) Kohlschütter u. Hofmann, Lieb. Ann. **307**, 321, 1899.
389) Hofmann u. Kohlschütter, Z. anorg. Chem. **16**, 463, 1898.
390) Ditte, Compt. rend. **95**, 988, 1882.
391) Brunck, Z. anorg. Chem. **10**, 246, 1895.
392) Patera, Journ. prakt. Chem. **51**, 125, 1850.
393) Drenckmann, Z. ges. Naturw. **17**, 134, 1861.
394) Patera, Ber. Akad. Wien **11**, 848, 1855.
395) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **148**, 1769, 1909.
396) Fairley, Journ. Chem. Soc. **31**, 127, 1877.
397) Mazzucchelli, Atti Accad. Linc. [5] **15**, II, 429, 494, 1906.
398) Alibegoff, Lieb. Ann. **233**, 117, 1886.
399) Melikoff u. Pissarjewski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2902, 1897; Z. anorg. Chem. **18**, 59, 1898.
400) Mazzucchelli u. Bimbi, Atti Accad. Linc. [5] **16**, II, 576, 1907.
401) Schwarz, Helv. chim. acta **3**, 330, 1920.
402) Pissarjewski, Z. anorg. Chem. **24**, 101, 1900.
403) Aloy u. Rodier, Bull. soc. chim. [4] **27**, 101, 1920.
404) Benrath, Z. wissensch. Photogr. **16**, 253, 1917.
405) Auger, Compt. rend. **170**, 995, 1920.
406) Ley, Z. phys. Chem. **30**, 193, 1899; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 2658, 1900.
407) Reichardt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1028, 1894.
408) Wyrouboff, Ann. chim. phys. [5] **8**, 483, 1876; [6] **8**, 340, 1886.
409) Atterberg, Bull. soc. chim. **24**, 355, 1875.

Abgeschlossen im August 1920.

R. J. Meyer.

Kolloidchemie des Urans.

Das Uran und seine Verbindungen sind bezüglich ihres kolloidchemischen Verhaltens bisher wenig untersucht worden. Meistens finden sich nur im Zusammenhange mit Abhandlungen über die Kolloidchemie ähnlicher Stoffe kurze Hinweise auf analoge Erscheinungen beim Uran.

Kolloides Uran. Lösungen des kolloiden metallischen Urans sind bisher ebenso wie solche des Chroms (S. 468), Molybdäns (S. 687) und Wolframs (S. 861) nur unter Anwendung von Dispersionsmethoden erhalten worden. Von den mechanisch-chemischen Dispersionsmethoden sei bezüglich des Urans das Verfahren von Kužel[1]) hervorgehoben, auf das ausführlich bei der Besprechung der Kolloidchemie des Chroms (S. 468) und des Wolframs (S. 861) eingegangen wurde. Über die Eigenschaften einer nach diesem Verfahren hergestellten Lösung des kolloiden Urans ist näheres nicht bekannt.

Von den elektrischen Dispersionsmethoden kommt hauptsächlich die von Svedberg[2]) ausgearbeitete in Betracht (vgl. S. 469). Vom Uran stellte Svedberg mit Hilfe oszillatorischer Entladungen das im durchfallenden Lichte braunschwarz, im reflektierten rein schwarz erscheinende Isobutylalkosol her, welches einige Stunden haltbar war. Nach 12stündigem Stehen jedoch war die allmählich einsetzende Selbstkoagulation beendet und das über dem Bodenkörper befindliche Lösungsmittel klar.

Kolloides Uranohydroxyd. Die Lösung des kolloiden Uranohydroxyds wurde zuerst von Samsonow[3]) dargestellt. Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung von 50 g Uranylchlorid in 100 ccm 2n HCl wurde neben der dunkelgrünen Uranochloridlösung ein schwarzer Niederschlag erhalten, der sich nach der Filtration wieder glatt in reinem Wasser auflöste; diese Flüssigkeit war dunkel gefärbt und zeigte beim Verdünnen einen gelblichen Ton. Derselbe schwarze Niederschlag ließ sich auch erhalten bei der Reduktion der Uranylchloridlösung mit Zink oder Kupfer in schwach salzsaurer Lösung. Daß die vorliegende Verbindung sich vom vierwertigen Uran ableitet, konnte durch Titration ermittelt werden, und daß die Auflösung in Wasser eine kolloide Lösung vorstellt, wurde durch ultramikroskopische Beobachtungen festgestellt. Bei frisch bereiteten Lösungen zeigte sich eine sehr lebhafte Brownsche Bewegung. Das kolloide Uranohydroxyd ist positiv geladen, im elektrischen Potentialgefälle wandert es zur Kathode und scheidet sich dort als dicker, schwarzer Schlamm aus. Auch die Fällungsreaktionen sind typisch für ein positives Kolloid. Es fällen Benzoate und Pikrate nach wenigen Augenblicken, Sulfate und Ferrocyanide nach einigen Minuten und Chloride nach wenigen Stunden. Desgleichen bewirkt Salzsäure nach längerem Stehen

teilweise eine Koagulation des Kolloids, ein Teil der Suspension jedoch löst sich unter Bildung von Uranochlorid. Schwefelsäure dagegen löst mit großer Leichtigkeit das Kolloid zu Uranosulfat. Die mit etwas Uranochlorid versetzten Lösungen des kolloiden Uranohydroxyds sind weit beständiger als die Auflösungen des schwarzen Niederschlags in reinem Wasser.

Kolloides Urantrioxydhydrat. Bei seinen grundlegenden Untersuchungen über die Diffusion von Flüssigkeiten hat Graham[4]) neben zahlreichen anderen auch die kolloide Lösung von Urantrioxyd dargestellt. Er versetzte eine Lösung von Uranylnitrat oder auch Uranylchlorid mit Zucker und darauf mit Kaliumcarbonat und erhielt bei Vermeidung von Erwärmung eine tief orangegelbe Flüssigkeit, aus der bei der Dialyse alles Alkali und auch die Säure abdiffundierten. Die hinterbliebene kolloide Lösung von Urantrioxydhydrat war stabil, wurde jedoch durch Zusatz von Elektrolyten schnell ausgeflockt. Nach dem gleichen Verfahren gelangte Graham auch zu einer kolloiden Lösung von Eisenhydroxyd, es ist aber aus den Berichten nicht völlig klar zu ersehen, welche Bedeutung der hinzugefügten Zuckerlösung beizumessen ist.

Das Prinzip der Methode, nach welcher Szilard[5]) kolloide Lösungen des Urantrioxydhydrats bereitete, ist gleichfalls schon von Graham angegeben worden: die Peptisation eines Metallhydroxyds durch verdünnte Salzlösungen des gleichen Metalls. Graham hatte auf diese Weise mittels Eisen-, Chrom- und Aluminiumchloridlösungen die entsprechenden Hydroxyde peptisiert; Szilard verfuhr folgendermaßen: Eine Lösung von Uranylacetat wurde mit Äther vermischt und dieses Gemisch dem Lichte ausgesetzt. Dabei bildete sich ein Niederschlag von violetter Farbe, der aber beim Auswaschen und längeren Stehenlassen die Farbe wieder von Violett nach Gelb änderte. Die Suspension dieses Präparats fügte er zu einer heißen, verdünnten Uranylnitratlösung, und zwar solange, als sich das Hydroxyd leicht auflöste. Die so bereitete kolloide Lösung von Urantrioxydhydrat, welche also noch überschüssiges Uranylnitrat enthielt, war äußerst stabil und hatte orangegelbe Farbe. Wurde aber bei der Darstellung zuviel Urantrioxydhydrat zur Uranylnitratlösung hinzugefügt, so trat Koagulation ein, und die Ausflockung löste sich auch bei längerem Erwärmen nicht auf.

Das Gel des Urantrioxydhydrats läßt sich aber, wie Szilard weiter gezeigt hat, nicht nur durch eine verdünnte Lösung von Uranylnitrat zur Peptisation bringen, sondern auch durch eine solche von Thoriumnitrat. Die grünlichgelbe, völlig klare und stabile Flüssigkeit enthält eine Adsorptionsverbindung von Uran mit Thorium.

Es sei noch erwähnt, daß kolloide Urantrioxydhydratlösungen, wie Moore und Webster[6]) gefunden haben, bei Einwirkung von hellem Sonnenlicht auf stark kohlensäurehaltiges Wasser die Bildung von Formaldehyd katalytisch bewirken (vgl. S. 925).

Kolloide Uranylaminphosphate. Drei — je nach der Zusammensetzung des verwendeten Amins verschiedene — Uranylaminphosphate erhielt Barthe[7]) als Niederschläge kolloider Beschaffenheit. Wird einer mit einem großen Überschuß des betreffenden Amins gesättigten wässerigen Lösung der Orthophosphorsäure tropfenweise eine Lösung von Uranylacetat zugesetzt, so entstehen kolloide, blaßgelbe, homogene Ausscheidungen, die sich sehr langsam absetzen und durch wiederholtes Dekantieren mit wässerigen Aminlösungen und mit Alkohol reinigen lassen. Die auf Ton über

Schwefelsäure getrockneten Niederschläge haben die hornartige Beschaffenheit entwässerter Gele. Nur in völlig getrocknetem Zustande lassen sie sich gut pulvern und haben dann konstante Zusammensetzung. Diese Verbindungen sind beständig und dissoziieren nicht einmal beim Erwärmen auf 100°. Die entwässerten kanariengelben Pulver sind in kaltem Wasser unlöslich, verteilen sich aber in ihm gelblich opaleszierend. Dargestellt wurde das Uranylmonomethylaminphosphat $CH_3NH_3(UO_2)PO_4$, das Uranyltrimethylaminphosphat $(CH_3)_3NH(UO_2)PO_4$ und das Uranyläthylaminphosphat $C_2H_5NH_3(UO_2)PO_4$.

Kolloides Ammoniumuranat. Zur quantitativen Bestimmung wird Uran in den meisten Fällen aus den Lösungen seiner Verbindungen mittels eines geringen Überschusses von Ammoniak bei Siedehitze als Ammoniumuranat ausgefällt. Dieses Ammoniumuranat ist, wie aus den Berichten der analytischen Literatur (Fresenius[8]), Soddy[9])) hervorgeht, eine Verbindung mit kolloiden Eigenschaften. Beim Auswaschen des schleimigen, voluminösen, gelben Niederschlags läuft dieser leicht milchig mit dem Waschwasser durch das Filter hindurch. Die Bestimmung des Urans auf diese Weise ist also mit Schwierigkeiten verbunden. Das ausgefällte Ammoniumuranat läßt sich aber trotz seiner gelatinösen Beschaffenheit ebenso wie alle anderen kolloiden Abscheidungen der analytischen Chemie nach Zsigmondy und Jander[10]) mit Hilfe von Membranfiltern[11]) bequem und in wenigen Minuten abfiltrieren und mit heißem Wasser auch ohne Zusatz von Ammoniumsalzen gefahrlos auswaschen, dann vom Filter in einen gewogenen Tiegel bringen und als U_3O_8 bestimmen.

Literatur.

1) Kužel, Österreich. Patentanm. Kl. 12b, Nr. A 2576/06; D.R.P. Nr. 186980.
2) The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909.
3) Samsonow, Kolloid-Ztschr. **8**, 96 (1911).
4) Graham, Phil. Trans. **151**, I, 183 (1861); Jahresber. 1861, S. 63.
5) Szilard, Journ. Chim. Phys. **5**, 488, 495, 636 (1907).
6) Moore u. Webster, Proc. Roy. Soc. B **87**, 163 (1913); B **90**, 168 (1919).
7) Barthe, Compt. rend. **152**, 1396 (1911); Kolloid-Ztschr. **11**, 246 (1912).
8) Fresenius, Quantitative Analyse. 4. Aufl., Bd. I, S. 296 (1910).
9) Soddy, Die Chemie der Radioelemente. Leipzig 1912. S. 69.
10) Zsigmondy u. Jander, Z. analyt. Chem. **58**, 269 (1919).
11) Zsigmondy u. Bachmann, Z. anorg. Chem. **103**, 119 (1918).

Abgeschlossen im April 1920.

G. Jander.

Heteropolysäuren.

Begriffsbestimmung. Als Heteropolysäuren und Heteropolysalze[1]) wird eine Gruppe von Verbindungen bezeichnet, deren komplexes Anion aus einer größeren Anzahl sauerstoffhaltiger anionogener Radikale und Molekeln besteht, von denen mindestens eines in seiner Zusammensetzung von den anderen sich unterscheidet. Sie sind wesensgleich den zahlreichen, schon lange als Polysäuren und Polysalze charakterisierten Verbindungen, deren Anionen auch aus mehreren, aber qualitativ gleichen ionogenen Radikalen und Molekeln bestehen, wie z. B. die Polychromate und Polymolybdate, die zweckmäßig als Isopolyverbindungen von den Heteropolyverbindungen unterschieden werden. Charakteristisch für die ganze Verbindungsklasse ist die komplizierte Zusammensetzung des Anions aus zahlreichen sauerstoffhaltigen Bestandteilen, nicht aber die Größe der Komplexkonstante, die in den verschiedenen Reihen weitgehende Abweichungen zeigt. Aus diesem Grunde ist die ursprünglich von Wolcott Gibbs[2]) zur Kennzeichnung der komplizierten Zusammensetzung eingeführte Bezeichnung: „Komplexe anorganische Säuren" vom Standpunkte der Dissoziationstheorie aus irreführend und zu verwerfen.

Einteilung. Nach der Koordinationslehre A. Werners[3]) gehören die Polysäuren und -salze zu der großen Klasse der „komplexen Sauerstoffsäuren", in der sie die Sondergruppe der „mehrkernigen Sauerstoffsäuren" bilden. Die Heteropolysäuren und -salze können in zwei Gruppen geteilt werden, in die „Metallkomplexsäuren" und in „wirkliche Heteropolysäuren". Die letzten enthalten im Anion nur rein anionogene Bestandteile; die ersten dagegen auch amphotere Metalloxyde wie Cr_2O_3, Al_2O_3 und Fe_2O_3. Sie bilden damit einen Übergang zu den „einfachen komplexen Sauerstoffsalzen" wie den Chrom-, Aluminium- und Eisenoxalaten oder -sulfaten u. a. m. und unterscheiden sich von ihnen meist nur durch die in bezug auf die Zahl der anionogenen Radikale kompliziertere Zusammensetzung des Anions. Diese Unterteilung hat in erster Linie systematische Bedeutung.

Bestandteile der Polyanionen. Die Fähigkeit zur Bildung von Polyanionen hängt von der Elektroaffinität der komplexbildenden Bestandteile ab, und zwar wächst sie im allgemeinen mit abnehmender Elektroaffinität[4]). Es bilden daher vor allem schwach elektronegative, sauerstoffhaltige Anionen sowie amphotere Oxyde, deren Elektroaffinität naturgemäß wiederum eine Funktion der Elektroaffinität ihres Zentralatoms ist, Heteropolyanionen.

Nach den Gruppen des periodischen Systems geordnet, kommen besonders folgende Elemente als Bestandteile der (natürlich sämtlich Sauerstoff enthaltenden) Heteropolyanionen vor:

Gruppe I: H, Cu, (Au)*),
„ II: Be,
„ III: B, Al,
„ IV: C, Ti, Zr, Ce, Th, Si, Sn,
„ V: N, V, Nb, Ta, P, As, Sb,
„ VI: Cr, Mo, W, U, S, Se, Te,
„ VII: Mn, J,
„ VIII: Fe, Co, Ni, Rh, Os, Ir, Pt, (Au)*).

Wasserstoff bildet mit seinem amphoteren Oxyd Wasser und wohl auch — in den Persäuren und Persalzen — mit Wasserstoffperoxyd das Zentralatom von Heteropolyanionen.

Beryllium kommt in zahlreichen Mineralien (Phosphaten, Silicaten) sehr wahrscheinlich als Bestandteil von Heteropolyanionen sowie als Bestandteil der Anionen von Berylliumtartraten usw. vor.

Bor und Aluminium sind häufig die Bestandteile von Heteropolyanionen, das letzte vor allem auch in den zahlreichen natürlichen Aluminiumsilicaten.

Die Elemente der vierten, fünften und sechsten Gruppe sind fast sämtlich in verschiedenen Wertigkeitsstufen Bestandteile von Heteropolyanionen.

In der siebenten Gruppe nimmt die Neigung zur Bildung von Heteropolyanionen ab, während zahlreiche Elemente der achten Gruppe — allerdings nicht in ihren höchsten Wertigkeitsstufen — mannigfache Heteropolyanionen bilden.

Manche sehr stark elektronegative Anionen, wie $[ClO_4]'$, $[ClO_3]'$, $[BrO_3]'$ usw. bilden keine Polyanionen. Von den verschiedenen sauerstoffhaltigen Anionen eines und desselben Elementes bilden mitunter mehrere oder alle Polyanionen, wie z. B. $[PO_4]'''$, $[PO_3]''$, $[HPO_3]''$, $[H_2PO_2]'$ oder $[AsO_4]'''$, $[AsO_3]'''$, oder nur die schwächer elektronegativen. So kommen $[SO_3]''$, $[SeO_3]''$ in Heteropolyanionen häufig vor, während $[SO_4]''$, $[SeO_4]''$ keine oder nur sehr schwach komplexe Heteropolyanionen bilden.

Natürliches Vorkommen von Heteropolyverbindungen. Die Anzahl der bisher beschriebenen Reihen von Heteropolyverbindungen ist außerordentlich groß. Die meisten Verbindungen enthalten zwei verschiedene Bestandteile im Anion; jedoch sind auch schon zahlreiche Reihen dargestellt, in deren Anion drei und sogar vier verschiedenartige Bestandteile vereinigt sind. Alle diese synthetisch gewonnenen Verbindungen sind aus wässerigen Lösungen erhalten worden; es gehören aber unzweifelhaft auch zahlreiche Mineralien, teilweise sicherlich nicht neptunischen Ursprungs, zu dieser Verbindungsklasse, z. B. die folgenden, die Oxyde vier- und fünfwertiger Elemente in wechselnden, oft sehr komplizierten Molekularverhältnissen enthalten:

Verbindungen von Silicaten mit Niobaten wie Wöhlerit:
$$10SiO_2 \cdot Nb_2O_5 \cdot 3ZrO_2 \cdot 10CaO \cdot Na_2O \cdot 3NaF;$$
Verbindungen von Silicaten mit Vanadaten wie Ardennit[5]):
$$10SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10MnO \cdot 5H_2O;$$
Verbindungen von Titanaten mit Niobaten oder Tantalaten wie
Dysanalyt: $6TiO_2 \cdot Nb_2O_5 \cdot 7RO$ ($R = Ca, Fe, {}^2/_3 Ce, Na_2$);
Polymignit: $10TiO_2 \cdot Nb_2O_5 \cdot 2Ce_2O_3 \cdot 4CaO$;
Aeschynit: $8TiO_2 \cdot 3Nb_2O_5 \cdot Ce_2O_3 \cdot 2(Ca, Fe)O$
und viele andere mehr.

*) In manchen Eigenschaften steht Au der 8. Gruppe näher als der 1.

Ferner sind viele Silicate, insbesondere die Aluminiumsilicate, wahrscheinlich zu den Heteropolyverbindungen zu zählen; die Aufklärung der Konstitution der Heteropolysäuren läßt daher eine klare chemische Systematik der komplexen Silicate erhoffen.

Geschichte der Heteropolysäuren[8]). Die eigentliche Geschichte der Heteropolysäuren beginnt 1862 mit der grundlegenden Untersuchung Marignacs über Kieselwolframsäuren[9]), in der zum ersten Male mit Bestimmtheit auf den eigentümlichen Charakter dieser Verbindungen hingewiesen ist. Marignac stellte mit außerordentlicher Schärfe die analytische Zusammensetzung dieser Salze fest, ohne auf die Frage nach ihrer Konstitution einzugehen. Lange vorher waren aber schon zahlreiche Einzelbeobachtungen über die Bildung ähnlicher Stoffe gemacht. Schon Berzelius erkannte, daß eine Reihe von Säuren befähigt sei, sich unter Bildung von, wie er meinte, salzartigen Verbindungen zu vereinigen. Er hat bereits im Jahre 1826 das analytisch so wertvolle Ammoniumphosphormolybdat beschrieben[10]), „in dem Molybdänsäure Basis ist". Laurent[11]) bemerkte, daß die Reaktionen der von ihm entdeckten Ferrialkaliwolframate wesentlich von denen der Komponenten abwichen; jedoch hat er eine Erklärung für diese Erscheinung, die heute als das Kennzeichen der Komplexbildung allbekannt ist, nicht gefunden. Spätere Forscher, die bei anderen Heteropolysalzen ähnliche Reaktionsanomalien feststellten, machten oft die Annahme, daß die Metallsäuren durch die nur als Verunreinigung betrachtete geringe Menge der Metalloidsäure in eine „allotrope Modifikation" mit besonderem chemischen Verhalten übergeführt würden[12]). Bis in die jüngste Zeit hat man die merkwürdigen, von der gewöhnlichen Wolframsäure ganz verschiedenen Eigenschaften der Metawolframsäure, die, 1846 von Margueritte[13]) entdeckt, erst neuerdings als Heteropolysäure erkannt worden ist, auf eine „Allotropie" oder auf einen besonderen physikalischen Zustand[14]) zurückführen wollen.

Als Svanberg und Struve[15]) 1848 die Molybdänsäure als empfindlichstes Reagens auf Phosphorsäure in die Analyse einführten und das Studium des Ammoniumphosphormolybdats wieder aufnahmen, hielten auch sie den bereits recht genau ermittelten Phosphorsäuregehalt[16]) für nebensächlich. Sogar die freie Phosphormolybdänsäure hatten sie schon in den beiden äußerst charakteristischen Hydratformen in Händen[17]), aber ihr Irrtum über die Rolle der Phosphorsäure brachte sie, wie auch Debray[18]), dem zehn Jahre später die Darstellung der Säure auf anderem Wege gelang, um das Verdienst, Entdecker der Heteropolysäuren zu sein. Erst 1868 erkannte Debray[19]), daß in dem neuen Stoff nicht, wie er ursprünglich geglaubt, das phosphorsäurehaltige Molybdänsäuredihydrat, sondern eine einheitliche Verbindung vorliege, wie dies für das Ammoniumsalz Sonnenschein[20]) bereits 1851 und Seligsohn[21]) 1856 behauptet hatten. Allerdings glaubte Debray auch jetzt noch, daß die Phosphorsäure nur einen stark modifizierenden Einfluß auf die Molybdänsäure ausübe, ähnlich dem des Kohlenstoffs auf das Eisen[22]).

Die entsprechende Wolframverbindung wurde 1872 von Scheibler[23]) entdeckt. Die von ihm hervorgehobenen Analogien mit der Kieselwolframsäure nach Entstehung und Eigenschaften traten auch äußerlich noch deutlicher zutage, als Gibbs[24]) und Sprenger[25]) seine mit Vorbehalt gegebene irrige Formel durch die genaue $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xaq$ ersetzten.

In bewußter Anlehnung an Marignac haben dann eine Reihe von Forschern[26]) versucht, noch andere säurebildende Oxyde zu Doppelsäuren

zu vereinigen; so Klein[27]) und Mauro[28]), die 1880 gleichzeitig und unabhängig voneinander die Borwolframsäure darstellten, ohne daß sie freilich imstande gewesen wären, der großen analytischen Schwierigkeiten Herr zu werden. Erst Copaux[29]) ist eine befriedigende Kenntnis der Säure und ihrer Salze $5R_2O \cdot B_2O_3 \cdot 24WO_3 \cdot xaq$ zu verdanken.

Parmentier[30]) isolierte 1882 die Kieselmolybdänsäure $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot xaq$, nachdem ihr Ammoniumsalz bereits früher[31]) wegen seiner analytisch wichtigen, engen Beziehungen zum Sonnenscheinschen Salz die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hatte.

Kurz vorher hatte Finkener[32]) in einer knappen Mitteilung auf die Existenz einer weiteren Klasse von Phosphorsäure-Wolframsäure-Verbindungen mit der Zusammensetzung $P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18$ hingewiesen. Lefort[33]), der bald darauf dieselben Stoffe erhielt, betrachtete sie freilich auf Grund unzulänglicher Analysen wieder als eine besondere Modifikation der Metawolframsäure, und ihr Charakter als Heteropolysäure ist erst durch die eingehenden Untersuchungen Kehrmanns[34]) sichergestellt worden, der auch ihre Analogie zu der von Fremery[35]) 1884 entdeckten, aber falsch analysierten gelben Arsenwolframsäure erkannte[36]).

Aus diesen beiden Verbindungen gewann Kehrmann[37]) durch gelinde Einwirkung schwachen Alkalis die merkwürdigen, wohldefinierten Reihen $5R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3$ und $5R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3$, an denen er die Spaltung durch Säuren eingehend studierte[38]), und gelangte schließlich auch von den Säuren der 1:24 Reihe, der er noch das Ammoniumarsenwolframat $3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xaq$[39]) angliederte, zu wolframsäureärmeren Salzen $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot xaq$[40]), $7R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot xaq$[41]) und $7R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot xaq$[42]), von denen die letzten bereits Sprenger[43]) 1880 kurz erwähnt hatte.

Die im Rahmen dieses kurzen Überblicks genannten Heteropolysäuren geben nur einen kleinen Ausschnitt aus dem fortwährend durch neue Entdeckungen erweiterten Gebiete, dessen Ausdehnung sodann durch die zahlreichen Untersuchungen von Wolcott Gibbs[26]) außerordentlich vergrößert wurde. Diese, deren Verdienste um die Erkenntnis der Grenzen des Gebietes nicht verkannt werden können, gingen besonders hinsichtlich der analytischen Genauigkeit mehr in die Breite als in die Tiefe und erbrachten einen Formelschatz von größtenteils höchst fragwürdigem Werte, dessen kritische Sichtung durchaus notwendig ist. Hier setzten die umfassenden Untersuchungen von C. Friedheim[44]) und seinen Schülern ein, die zugleich eine neue Erweiterung des Gebietes erbrachten und besonders die schon in zahlreichen früheren Arbeiten gestreifte Frage nach der Konstitution in den Vordergrund stellten. Mit weit größerer kritischer Schärfe verfuhr aber Kehrmann[36–42]) in den oben angeführten eingehenden Untersuchungen. Diese Bestrebungen fanden dann in dem letzten Jahrzehnte ihre Fortsetzung in den originellen Arbeiten von Copaux[45]), der durch geistvolle Schlüsse, insbesondere aus kristallographischen Beobachtungen, zur Vereinheitlichung und Vereinfachung der Anschauungen über die Heteropolysäuren wesentlich beigetragen hat.

Der weitere Ausbau dieser Systematisierung und die Einordnung der Heteropolysäuren in die Wernersche Koordinationstheorie gelang dann auf Grund einer theoretischen Arbeit Miolatis[46]) durch eine Reihe von Experimentalarbeiten von Rosenheim[47]) und seinen Schülern. In allerneuester Zeit endlich unternimmt es Pfeiffer[48]), die Koordinationstheorie der mo-

dernen, aus den Kristallstrukturen abgeleiteten Lehre von der Atom- und Molekularstruktur anzupassen; er wendet die sich hierbei ergebenden Folgerungen auf die Heteropolysäuren an.

Bildungsweise und Zusammensetzung der Heteropolyverbindungen. Die bisher dargestellten Heteropolyverbindungen sind ausnahmslos aus wässerigen Lösungen erhalten worden. Ebenso wie sich die Isopolysalze schwacher Säuren, z. B. der Chromsäure, Vanadinsäure oder Wolframsäure, bei allmählichem Zusatz von Mineralsäuren zu den Lösungen der Alkalisalze oder bei Behandlung dieser Lösungen mit den Säureanhydriden selbst bilden, entstehen die Heteropolysalze aus wasserstoffionenhaltigen Lösungen der Salze ihrer Komponenten. Diese erhält man entweder, indem man die gemischten wässerigen Lösungen, etwa von Phosphaten und Wolframaten, mit Mineralsäuren ansäuert oder indem man eine Wolframatlösung mit Phosphorsäure behandelt oder eine Phosphatlösung mit Wolframtrioxyd absättigt. Die Art der Behandlung, z. B. die notwendige Acidität der Lösung, ist naturgemäß von den individuellen Eigenschaften der Verbindung abhängig. Im allgemeinen bilden sich die komplexen Heteropolyanionen — abhängig von der Größe ihrer Komplexkonstante —, wenn in schwach wasserstoffionenhaltigen Lösungen ihre Bestandteile vorhanden sind. Je nach den Mengenverhältnissen dieser Bestandteile und dem dadurch bedingten Gleichgewichte bilden sich meist Reihen verschiedener Zusammensetzung.

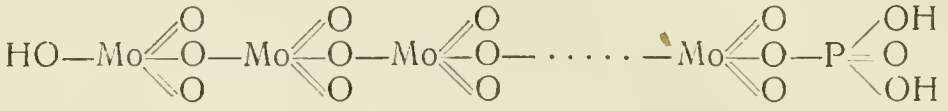
Außerordentlich empfindlich sind die Heteropolyanionen gegen hydrolytische Einflüsse[49]). Schwach komplexe Heteropolyanionen werden häufig schon durch Wasser hydrolytisch gespalten, und es bedarf des Zusatzes eines Überschusses des einen Komponenten oder von Mineralsäuren, um diese Spaltung zu verhindern. Stark komplexe Heteropolyanionen können durch schwach hydroxylionenhaltige Lösungen stufenweise abgebaut werden, wie z. B. Wolframsäurephosphate und -arsenate[50]). Durch stark hydroxylionenhaltige Alkalilösungen werden alle Heteropolyanionen zersetzt; Verbindungen, die aus stark alkalischen Lösungen entstehen, wie Alkalistannatvanadate und -phosphate[51]), sind daher nicht zu den Heteropolysalzen zu zählen[49]).

Die entstehenden Heteropolyanionen enthalten einen Bestandteil in meist einfach molekularer Menge, während die molekularen Mengen des oder der anderen in weiten Grenzen wechseln. In einfach molekularer Menge treten die sauerstoffhaltigen, stärker elektronegativen, anionogenen oder die amphoteren Bestandteile, in größerer Zahl die Molybdat-, Wolframat-, Vanadat- und ähnliche Anionen im Heteropolyanion auf. Während es früher strittig war, ob eine Phosphorsäure und Wolframsäure enthaltende Verbindung besser als ein durch Wolframsäure modifiziertes Phosphat oder als ein phosphorsäurehaltiges Wolframat zu betrachten sei, bildet nach der Wernerschen Koordinationstheorie das stärker elektronegative Phosphatanion den „zentralen Kern" des Heteropolyanions; die Wolframatanionen befinden sich „in der äußeren Sphäre". Es empfiehlt sich demgemäß die Benennung Wolframsäurephosphate, Molybdänsäurearsenate, Wolframsäuresilicate usw. und nicht wie früher etwa Phosphorwolframate, Arsenmolybdate oder Silicowolframate.

Die Konstitution der Heteropolyverbindungen[52]).

Die sehr weitgehende Analogie der Heteropolyverbindungen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, trotz stofflicher Verschiedenheit, war

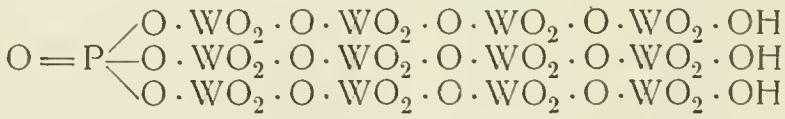
die Veranlassung, daß schon frühzeitig und vielfach versucht wurde, durch übereinstimmende Strukturbilder ihren molekularen Bau einheitlich zu erklären. Nach Fownes[53]) und Wurtz[54]) wurden zuerst die in der organischen Strukturlehre bewährten Formulierungen den Betrachtungen über die Konstitution der Heteropolyverbindungen zugrunde gelegt. Diese wurde aus der Valenzlehre abgeleitet unter der naturgemäßen Annahme, daß die verschiedenen miteinander verbundenen Radikale durch Sauerstoffatome verknüpft seien. Die Molybdänsäure-Phosphorsäure $H_3PO_4(MoO_3)_{12} \cdot aq$ erscheint danach als dreizehngliederige, aus zweiwertigen Radikalen $-(MoO_2)O-$ zusammengesetzte Kette mit endständigem einwertigen Phosphorsäurerest $-H_2PO_3$:



Die Existenz von Heteropolysäuren verschiedenen Sättigungsgrades findet dann ihre einfache Erklärung in der wechselnden Länge der Wolfram- bzw. Molybdänsäureketten, ganz entsprechend den homologen Reihen der Kohlenstoffverbindungen[55]); und für die Besonderheiten der Metawolframsäure schuf man Auskunft durch die Annahme ringförmiger Anordnung der WO_3-Glieder[56]).

Für diese Kettenformeln, die von vielen Seiten[57]) weiter ausgebaut wurden, wurde als Stütze die Beobachtung angeführt, daß die Basizität der Heteropolysäuren mit der ihres elektronegativeren Bestandteiles übereinstimme[58]); jedoch war diese Behauptung nicht stichhaltig, wie u. a. die Auffindung von Salzreihen der Zusammensetzung
$5R_2O \cdot X_2O_5 \cdot 17MO_3$ und $7R_2O \cdot X_2O_5 \cdot 22MO_3$ ($X = P$, As; $M = W$, Mo) zeigte.

In einer ähnlichen Entwicklung, wie sie die Anschauungen über die Struktur der Metallammine genommen hatten, versuchte man dann, die langen Ketten dieser Formeln durch kürzere Teilketten zu ersetzen, deren Zahl durch die Basizität der Metalloidsäure bestimmt wurde[59]), so daß z. B. der Wolframsäurephosphorsäure $H_3PO_4(WO_3)_{12}$ die folgende Formel beigelegt wurde:



Diese Formulierung gestattete jedoch ebensowenig eine übersichtliche Systematik der Heteropolyverbindungen, wie die älteren, sich an die Ausführungen von Fownes anschließenden Hypothesen von Klein[60]) und die spätere Kondensationstheorie Friedheims[44, 61]).

Experimentell wurden sie widerlegt durch Leitfähigkeitsmessungen und Neutralisationskurven Miolatis[62]), die bewiesen, daß die sehr beständigen und stark komplexen beiden Säuren $H_3PO_4(MoO_3)_{12} \cdot aq$ und $H_3PO_4(WO_3)_{12} \cdot aq$, die man bis dahin wegen der Zusammensetzung der aus sauren Lösungen ausfallenden schwer löslichen Alkalisalze in Übereinstimmung mit obigen Strukturformeln als dreibasisch betrachtete, viel höher basisch, zum mindesten sechsbasisch sind. Dieser Befund bildete die Grundlage für die Anwendung der Wernerschen Koordinationstheorie auf die Heteropolyverbindungen[47, 63]).

Der Vergleich der Zusammensetzung zahlreicher Heteropolyverbindungen lehrt, daß in einer sehr großen Anzahl von ihnen 12 Mol eines Säureanhydrids,

wie WO_3, MoO_3 oder $^1/_2 V_2O_5$, mit 1 Mol einer anderen Säure, unabhängig von deren Basizität, verbunden sind. Solche Verbindungen sind z. B.

$H_3PO_4(MoO_3)_{12} \cdot aq$,
$H_3AsO_4(MoO_3)_{12} \cdot aq$,
$4R_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot aq$,
$4Hg_2O \cdot SiO_2 \cdot 12MoO_3$,
$4R_2O \cdot SnO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$,
$7(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12V_2O_5 \cdot 26H_2O$.

In manchen Fällen ist diese Zahl zwar kleiner, niemals aber wird sie — soweit es sich um exakt untersuchte Verbindungen handelt — überschritten. Diese Tatsache erinnert, wie Miolati hervorhebt, an die Existenz der zahlreichen komplexen Anionen der Zusammensetzung $[M^nX_6]^{6-n}$, wie die der Halogenosäuren, z. B. $H_2Pt^{IV}Cl_6$, $H_2Sn^{IV}Cl_6$, der Cyanverbindungen wie $H_4Fe^{II}(CN)_6$ und $H_3Fe^{III}(CN)_6$, der Hydroxosäuren wie $H_2Sn^{IV}(OH)_6$ usw., deren Basizität mit der Valenz des Zentralatoms wechselt, und hieraus ergibt sich, daß man die komplexen Heteropolyverbindungen, falls man sie der für jene komplexe Anionen bewährten Koordinationstheorie angliedern will, als Derivate sauerstoffhaltiger Anionen der Zusammensetzung $[X^nO_6]^{12-n}$ auffaßt. Diese Anionen sind — neben den viel häufigeren stabilen der Zusammensetzung $[X^nO_4]^{8-n}$, wie $(S^{VI}O_4)^{II}$, $(P^VO_4)^{III}$ — in einfachen Säuren allerdings nur in wenigen Fällen beständig, und zwar meist nur bei schwach elektronegativen oder amphoteren Zentralatomen, nämlich $[J^{VII}O_6]^V$, $[Te^{VI}O_6]^{VI}$, $[Pt^{IV}O_6]^{VIII}$, $[Pb^{IV}O_6]^{VIII}$, $[Sn^{IV}O_6]^{VIII}$, jedoch werden solche Anionen, auch stark elektronegativer Elemente, wie $[P^VO_6]^{VII}$, $[As^VO_6]^{VII}$, $[Si^{IV}O_6]^{VIII}$, $[B^{III}O_6]^{IX}$, ebenfalls stabil, wenn die Sauerstoffatome durch Säurereste, wie $[MoO_4]^{II}$, $[WO_4]^{II}$ oder $[Mo_2O_7]^{II}$, $[W_2O_7]^{II}$, $[V_2O_6]^{II}$ ersetzt werden. Man kann demgemäß z. B. von den in folgender Zusammenstellung angeführten Zentralatomen die Heteropolyverbindungen ableiten, indem man sie als Derivate solcher intermediärer sauerstoffhaltiger Anionen auffaßt.

Zentralatome	Stammsäure	Heteropolyverbindungen
J^{VII}	H_5JO_6	$R_5[J(MoO_4)_6]$[64]), $R_5[J(WO_4)_6]$[65])
Te^{VI}	H_6TeO_6	$R_6[Te(MoO_4)_6]$[66]), $R_6[Te(WO_4)_6]$[67])
P^V	H_7PO_6	$R_7[P(Mo_2O_7)_6]$[68]), $R_7[P(W_2O_7)_6]$[67]), $R_7[P(V_2O_6)_6]$[69])
Si^{IV}	H_8SiO_6	$R_8[Si(Mo_2O_7)_6]$[70]), $R_8[Si(W_2O_7)_6]$[71])
B^{III}	H_9BO_6	$R_9[B(W_2O_7)_6]$[72])

In dieser Tabelle sind neben einer Reihe von Verbindungen, die auf 1 Zentralatom $12MoO_4 = 6Mo_2O_7$-Radikale enthalten, auch solche aufgeführt, die nur $6MoO_4$-Radikale enthalten. Sie sind als gleichwertig behandelt von dem Gesichtspunkte aus, daß sämtliche O-Atome des Stammanions $[X^nO_6]^{12-n}$ durch Säureradikale ersetzt sind.

Heteropolyreihen, die sich wie die angeführten von Stammanionen XO_6 derart ableiten, daß das Heteropolyanion die für das betreffende Zentralatom höchst mögliche Basizität behält, werden als Grenzreihen, und zwar wenn wie hier, sämtliche Sauerstoffatome durch Säureradikale ersetzt sind, als gesättigte Grenzreihen bezeichnet.

Die mit dem Zentralatom im komplexen Anion verbundenen Säureradikale sind nach der Koordinationstheorie in den Richtungen der Diagonalen des regulären Oktaeders gelagert, und zwar beansprucht jedes Säureradikal,

wie MoO_4 oder Mo_2O_7 usw., ebenso wie die Sauerstoffatome der Stammanionen eine Koordinationsstelle. Entscheidend gestützt wurden diese Annahmen dadurch, daß es gelang, durch Darstellung hochbasischer Guanidiniumsalze dieser Säuren den Nachweis zu führen[47]), daß ihre Höchstbasizität tatsächlich, wie es diese Strukturformeln verlangen, dem Überschuß von 12 (= Valenz von O_6) über die Wertigkeit der Zentralatome entspricht, daß mithin z. B. die 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure, die 12-Wolframsäure-Phosphorsäure, die entsprechenden Arsensäuren siebenbasisch und nicht, wie bis dahin angenommen wurde, dreibasisch sind. Die Guanidiniumsalze sind für diesen Zweck deshalb besonders geeignet, weil diese mittelstarke Base kristallisierte, sehr wenig lösliche Salze bildet, die sich schneller ausscheiden, als die Hydrolyse der — gegen hydrolytische Einflüsse sehr empfindlichen — Heteropolyanionen eintreten kann. In manchen Fällen ist auch die Darstellung der Silbersalze oder der Salze des einwertigen Quecksilbers zum Nachweis der Höchstbasizität geeignet[70, 72]).

In den bisher eingehend untersuchten Heteropolyverbindungen sind die Koordinationsstellen meist durch die sauerstoffhaltigen Radikale des sechswertigen Molybdäns und Wolframs MoO_4, Mo_2O_7, WO_4, W_2O_7 sowie des fünfwertigen Vanadiums VO_3, V_2O_6 besetzt; die übrigen in den Heteropolyanionen vorhandenen Elemente bilden als „Zentralatome" den „Kern" des Komplexes. Die weitere Ausdehnung dieser Anschauungen etwa auf die Aluminiumsilicate muß zeigen, inwieweit die verschiedene Funktion des Zentralatoms und der angelagerten Radikale von der relativen Affinität der betreffenden Elemente abhängig ist.

Als Zentralatome fungieren in erster Linie siebenwertiges Jod, sechswertiges Tellur, fünfwertiger Phosphor, Arsen und vielleicht auch Antimon, vierwertiges Silicium, Titan, Zirkonium, Cer, Thorium, Zinn, Mangan, Platin und wohl auch Schwefel und Selen, dreiwertiges Bor, Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Kobalt und Rhodium und zweiwertiges Nickel[73]), Mangan[74]), sowie vielleicht auch Kupfer[74]) und Beryllium. Ihnen schließt sich nach einer zuerst von Copaux gemachten Annahme die Wasserstoffmolekel H_2 an, die in der hypothetischen Aquosäure $(H_2O)_6 = H_{10}[H_2O_6]$, der Stammsäure der 12-Wolframsäureaquate und 12-Molybdänsäureaquate $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$, $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$, $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_2]$, die bis dahin als Metawolframate, Okto- und Tetramolybdate bezeichnet worden waren, den Kern bildet[75]). Diese Auffassungsweise der Metawolframate und Polymolybdate, die experimentell durch Bestimmung des Konstitutionswassers gestützt wurde, erklärte ihre bis dahin unverständliche Analogie in den kristallographischen und chemischen Eigenschaften mit den Heteropolyverbindungen und ihr von dem der übrigen Polywolframate und Polymolybdate abweichendes Verhalten, worauf weiter unten zurückzukommen ist.

Ob einem Zentralatom, wie oben angeführt, in den gesättigten Grenzreihen 12 Molybdänsäure- oder Wolframsäureradikale $= 6Mo_2O_7$ oder $6W_2O_7$ oder 6 Radikale $= 6MoO_4$ oder $6WO_4$ koordiniert sind, hängt offenbar von den individuellen Eigenschaften der Zentralatome ab, deren Einfluß in dieser Richtung noch nicht sicher bestimmt ist. Für diejenigen Verbindungen, die nur 6 Säureradikale enthalten, sind auch innerhalb der Anschauungen der Koordinationstheorie andere Strukturformeln diskutierbar. So waren für die Heteropolymolybdate des dreiwertigen Eisens, Chroms, Aluminiums, Kobalts und Rhodiums der molekularen Zusammensetzung

$$3R_2O \cdot Me_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot aq$$

die folgenden Formeln zu erwägen[76]):

I II

$$R_3[Me(Mo_2O_7)_3] \cdot xH_2O, \qquad R_3\left[Me^{(H_2O)_3}_{(Mo_2O_7)_3}\right] \cdot (x-3)H_2O,$$

III

$$R_3H_6[Me(MoO_4)_6] \cdot (x-3)H_2O.$$

Konstitutionswasserbestimmungen, sowie die Darstellung höher als dreibasischer Salze, sowohl bei diesen Verbindungen wie bei den sonst ganz analogen 6 Wolframsäureferriten

$$R_4H_5[Fe(WO_4)_6] \cdot aq$$

sprachen unbedingt gegen Formel I und II und für III, die auch vor der weiter möglichen $R_3H_6\left[Me^{O_3}_{(Mo_2O_7)_3}\right] \cdot (x-3)H_2O$ deswegen, wenn auch nicht streng beweisbar, den Vorzug verdient, weil diese Verbindungsreihen unter keinen Umständen mehr Molybdänsäure aufnehmen als $6MoO_3$ auf 1 Zentralatom.

Betrachtet man diese Strukturformel der Hetero-6-molybdate und -6-wolframate als bewiesen, so sind bei den gesättigten Grenzreihen zwei Untergruppen von Verbindungen nach chemischen und physikalischen Eigenschaften scharf zu unterscheiden, nämlich: 1. die Gruppe der Hetero-12-wolframate und -molybdate und ihrer Analoga; als ihre Vertreter können die 12-Wolframsäureaquosäure, die frühere Metawolframsäure, sowie die 12-Molybdänsäureaquate, die früheren Okto- und Tetramolybdate gelten; 2. die Gruppe der Hetero-6-wolframate und -molybdate, die vertreten werden durch die 6-Wolframsäureaquate und 6-Molybdänsäureaquate, die bisher als Parawolframate und Paramolybdate bezeichneten Reihen[77]). Für diese Verbindungen mit den Molekularformeln $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ und $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ ergeben sich hiernach die Strukturformeln $R_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot \frac{x-7}{2}H_2O$ und $R_5H_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot \frac{x-7}{2}H_2O$, durch die ihre komplizierte Zusammensetzung eine einfache Erklärung findet*).

Tatsächlich zeigen von den Heteropolyverbindungen der Gruppe 1 alle Wolframate sämtliche Reaktionen der Metawolframsäure; die freien Säuren sind leicht darstellbar, sehr beständig und außerordentlich kristallisationsfähig. Die Molybdänsäureverbindungen zeichnen sich fast ausnahmslos durch tiefgelbe Färbung aus, und auch bei ihnen sind die freien Säuren darstellbar und beständig.

Bei den 6-Reihen der Gruppe 2 haben die Wolframate ganz ebenso wie die Parawolframate die Reaktionen des WO_4-Ions. WO_3 wird durch Mineralsäuren gefällt, die freien Säuren sind nicht beständig. Die Molybdate haben, soweit das zentrale Metallatom des Anions keine Eigenfärbung veranlaßt, die Farblosigkeit des MoO_4-Ions; auch hier sind die freien Säuren nicht isolierbar.

Zur Gruppe 1 der gesättigten Grenzreihen gehören die beständigsten und am stärksten komplexen Heteropolyverbindungen:

---

*) Über die Einwendungen, die gegen diese Auffassungsweise der Parawolframate und Paramolybdate gemacht werden können, vgl. S. 798.

$R_7[P(Mo_2O_7)_6]$ $R_7[As(Mo_2O_7)_6]$ $R_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ $R_8[Ti(Mo_2O_7)_6]$
$R_7[P(W_2O_7)_6]$ $R_7[As(W_2O_7)_6]$ $R_8[Si(W_2O_7)_6]$ $R_8[Sn(Mo_2O_7)_6]$
$R_8[Zr(Mo_2O_7)_6]$ $R_8[Th(Mo_2O_7)_6]$ $R_9[B(W_2O_7)_6]$ $R_{10}[H_2(Mo_2O_7)_6]$
$R_8[Ce(Mo_2O_7)_6]$ $R_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$

Zur Gruppe 2 gehören:

$R_5[J(MoO_4)_6]$ $R_6[Te(MoO_4)_6]$ $R_9[Fe(MoO_4)_6]$ $R_9[Cr(MoO_4)_6]$
$R_5[J(WO_4)_6]$ $R_6[Te(WO_4)_6]$ $R_9[Fe(WO_4)_6]$ $R_9[Al(MoO_4)_6]$
$R_9[Co(MoO_4)_6]$ $R_{10}[Ni(MoO_4)_6]$ $R_{10}[H_2(MoO_4)_6]$
$R_9[Rh(MoO_4)_6]$ $R_{10}[Cu(MoO_4)_6]$ $R_{10}[H_2(WO_4)_6]$
$R_{10}[Mn(MoO_4)_6]$

Von Heteropolyvanadaten der gesättigten Grenzreihen, die diesen Wolframaten und Molybdaten entsprechen, sind bisher nur die schon oben angeführten 12-Vanadinsäurephosphate

$$R_7[P(V_2O_6)_6]$$

bekannt. Dagegen sind zahlreiche Salzreihen schon früher beschrieben, die sich von den obigen Verbindungen dadurch ableiten, daß ein oder mehrere W_2O_7- oder Mo_2O_7-Radikale des Anions durch V_2O_6-Radikale ersetzt sind. Diese Reihen gehören dann zu den Heterotrisäuren, während die bisher behandelten, die nur zwei verschiedenartige Bestandteile im Anion enthalten, als Heterodisäuren zu bezeichnen sind. Solche Verbindungen sind[78]):

$K_5H_2\left[P\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\V_2O_6\end{matrix}\right]$[79]) $(NH_4)_6H\left[P\begin{matrix}(Mo_2O_7)_3\\(V_2O_6)_3\end{matrix}\right]$[80]) $(NH_4)_6H_2\left[Si\begin{matrix}(W_2O_7)_5\\V_2O_6\end{matrix}\right]$[81])

$K_4H_3\left[P\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\V_2O_6\end{matrix}\right]$[79])

Zu derselben Verbindungsgruppe gehören diejenigen Reihen, die im komplexen Anion scheinbar nur Vanadinsäure und Molybdänsäure oder Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten. Während in den bisher behandelten Reihen schon die quantitative Zusammensetzung ergibt, welcher Bestandteil als „Zentralatom" des komplexen Anions fungiert, da stets auf 1 Zentralatom eine große Anzahl von umgelagerten Säureradikalen (6 oder 12) kommen, ist hier das molekulare Verhältnis zwischen V_2O_5 und MoO_3 oder V_2O_5 und WO_3 ein sehr viel komplizierteres und wechselndes[82]). Bei den bisher als Vanadinwolframate bezeichneten Verbindungen sind z. B. drei Verbindungsreihen bekannt, die folgende molekulare Zusammensetzung haben[83]):

$$2R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot aq$$
$$5R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot aq$$
$$5R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 14WO_3 \cdot aq.$$

Die Bestimmung des Konstitutionswassers ergab, daß alle drei Reihen als Kern des komplexen Anions Wasser enthalten, daß sie also ebenso wie Vanadiummolybdate Heterotriaquate sind. Während die erste und dritte Reihe, wie weiter unten zu zeigen ist, komplizierter konstituiert sind, gehört die zweite Reihe zu den gesättigten Grenzverbindungen, und zwar zu den 6-Reihen, den Parawolframaten:

$$R_5H_2\left[H_2\begin{matrix}(WO_4)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}\right] \cdot aq.$$

Die Verbindungen zeigen die Reaktionen der Parawolframate: WO_3 wird durch Mineralsäuren ausgefällt.

Isomerien. Nimmt man für die letzten Verbindungen die räumliche Oktaederformel der Koordinationstheorie an, so ist das Auftreten zahlreicher isomerer Verbindungen zu erwarten. Tatsächlich ist aber bei keiner dieser Reihen bisher die Entstehung von Isomeren beobachtet worden. Es läßt sich dies allerdings leicht dadurch erklären, daß alle diese gegen Hydrolyse sehr empfindlichen Verbindungen, deren komplexes Anion auch nur bei Einstellung eines ganz bestimmten Gleichgewichts in der Lösung sich bildet, nur aus wässeriger Lösung entstehen und daß dann naturgemäß von allen möglichen Isomeren stets nur das sterisch stabilste sich abscheiden wird.

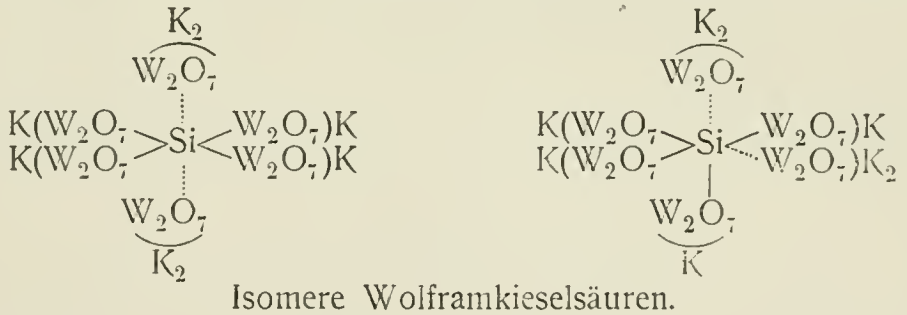
Es sind aber bei zwei gesättigten Grenzverbindungen der Heterodisäuren je zwei Modifikationen bekannt, die als isomere Verbindungen betrachtet werden. Neben der 12-Wolframsäure-Kieselsäure, von der zwei wohlcharakterisierte Hydrate bekannt waren,

$$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O \text{ und } 28H_2O,$$

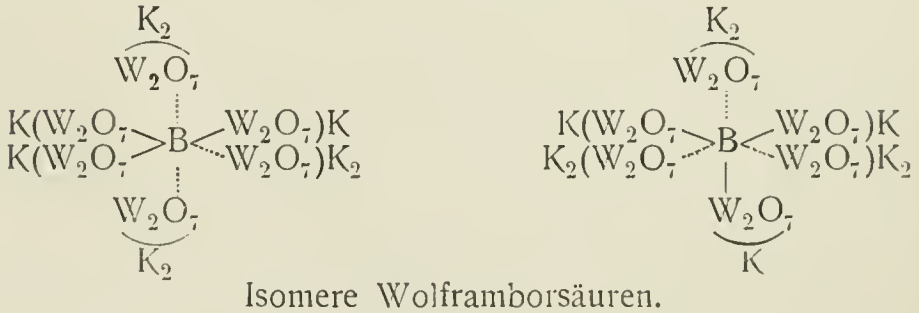
ist schon von Marignac eine andere Modifikation aufgefunden worden:

$$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 20H_2O,$$

die er als isomere Säure von den anderen unterscheidet und die mit Basen eine eigene Salzreihe bildet[84]). Er nennt sie zum Unterschied von der Kieselwolframsäure Wolframkieselsäure, doch wird man sie systematisch besser als Iso-12-wolframsäurekieselsäure bezeichnen. Ferner existiert neben der offenbar stabileren 12-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ eine Iso-12-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$, die konstitutiv von der ersten sich unterscheidet[85]). Liegen hier tatsächlich Isomerien vor, so müssen diese in der Struktur des Heteropolyanions zum Ausdruck kommen. Nach den angenommenen Koordinationsformeln ist dies aber nicht möglich, wenn man — wie es alle anderen Erfahrungen bestätigen — die volle Gleichwertigkeit der Haupt- und Nebenvalenzbindungen im komplexen Anion annimmt. Wäre dies nicht der Fall, so würden sich die folgenden Strukturmöglichkeiten ergeben:



Isomere Wolframkieselsäuren.



Isomere Wolframborsäuren.

Werner selbst vertritt eine formal scheinbar ähnliche Strukturformel, indem er die Isomerie auf die Bindungsart des Kations zurückführt[86]):

$$(K_2OWO_3WO_3)_2::::Si(OWO_3WO_3K)_4;$$

doch erscheint diese Annahme ganz unzulässig, da die Isomerie auch in der gelösten, vollständig dissoziierten Verbindung bestehen bleibt, also unzweifelhaft dem Anion eigen ist[87]). Wäre tatsächlich die Differenzierung von Haupt- und Nebenvalenz als Ursache der Isomerie zu betrachten, so müßte eine solche in Heterodianionen mit zwei-, drei- und vierwertigen Zentralatomen, nicht aber mit fünf-, sechs- oder siebenwertigen Zentralatomen sich finden. Neben den Wolframsäuresilicaten und -boraten müßten etwa die 12-Wolframsäureaquate (Metawolframate) in isomeren Reihen vorkommen, was bisher allerdings wiederholt vermutet, aber nicht bewiesen ist.

Die gesamten Beobachtungen über Isomerien der Heteropolyreihen bedürfen noch der kritischen Bearbeitung.

Ungesättigte Grenzreihen. Alle Heteropolyanionen sind außerordentlich empfindlich gegen Hydroxylionen, und zwar ist der Grad dieser Eigenschaft durchaus individuell abhängig von der Affinität der Einzelbestandteile und damit von der Größe der Komplexkonstante. Starke Konzentration an Hydroxylionen zersetzt alle Heteropolyanionen vollständig unter Bildung der Salze der einzelnen Bestandteile des komplexen Anions. Bei geringer Hydroxylionenkonzentration tritt eine Differenzierung sonst ganz analoger Verbindungsreihen deutlich zutage. Eine wässerige Lösung von Phosphorsäure oder Dialkaliphosphat gibt bei der Absättigung mit Molybdäntrioxyd in der Siedehitze die gesättigte Grenzreihe der 12-Molybdänsäurephosphate, während bei der analogen Behandlung von Arsensäure- oder Arsenatlösung 9-Molybdänsäurearsenate entstehen. Will man hier die gesättigte Grenzreihe der 12-Molybdänsäurearsenate darstellen, so muß man die schädliche Wirkung der Hydroxylionen durch Zusatz von Wasserstoffionen in Gestalt starker Mineralsäuren aufheben. Durch vorsichtige Abstufung der Hydroxylionenwirkung können selbst die beständigsten Heteropolyanionen zu neuen Verbindungsreihen abgebaut werden. So erhält man aus den 12-Wolframsäurephosphaten die 11-, 10-, 9-Wolframsäurephosphate und 21- oder 17-Wolframsäure-2-phosphate. Selbst die beständigsten Heteropolyanionen werden in rein wässerigen Lösungen teilweise hydrolysiert; es stellt sich ein hydrolytisches Gleichgewicht mehrerer Heteropolyanionen ein; so wird z. B. eine Lösung der sehr beständigen 12-Molybdänsäurephosphorsäure $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ teilweise hydrolytisch in molybdänsäureärmere Komplexe gespalten[88]).

Diese Vorgänge sind für die Ableitung der Strukturformeln der außerordentlich zahlreichen Heteropolyreihen, die nicht zu gesättigten Grenzverbindungen gehören, von grundlegender Bedeutung. Die Grenzverbindungen sind durch Ersatz von Sauerstoffatomen der Stammsäureanionen XO_6 durch Säureradikale entständen, und die Bindung der angelagerten Anionen an das Zentralatom wird durch Sauerstoff etwa nach folgendem Schema vermittelt: $X—O—MoO_3—MoO_3—$. Diese Sauerstoffbindung wird durch Hydrolyse naturgemäß leicht gespalten, und es ist dann anzunehmen, daß die metallsäureärmeren Komplexe von den Grenzreihen durch Ersatz der angelagerten Metallsäureradikale durch Sauerstoffatome oder Hydroxylgruppen und etwaige nachherige Kondensation oder Polymerisation sich ableiten. Diejenigen Verbindungen, deren Anion die für das gegebene Zentralatom höchstmögliche Basizität zeigt, aber nicht alle koordinierten Sauerstoffatome durch Metallsäureradikale ersetzt hat, gehören zu den „Ungesättigten Grenzreihen", während diejenigen, deren Anion eine niedrigere Basizität zeigte, zu den „Ungesättigten Heteropolyverbindungen" zählen.

Für die Struktur des Anions der 10-Molybdänsäure-Arsenate[89]) z. B. wurden demgemäß unter Berücksichtigung der Formeln der gesättigten Grenzverbindungen folgende drei Möglichkeiten erörtert[90]):

$$\underset{\text{I}}{\left[As^{(Mo_2O_7)_4}_{(MoO_4)_2}\right]^{VII}} \qquad \underset{\text{II}}{\left[As^{(Mo_2O_7)_5}_{O}\right]^{VII}} \qquad \underset{\text{III}}{\left[As^{(Mo_2O_7)_5}_{OH}\right]^{VI}}$$

Nach I wären die in der gesättigten Grenzverbindung $[As(Mo_2O_7)_6]^{VII}$ koordinativ angelagerten Mo_2O_7-Radikale teilweise hydrolytisch gespalten, eine Annahme, die von vornherein auszuschließen war, da hier die Hydrolyse schon durch Wasser eintritt und die sehr beständige Mo_2O_7-Gruppe nur durch starkes Alkali gespalten wird. Es ist also anzunehmen, daß stets die Abspaltung der Mo_2O_7- oder W_2O_7-Gruppen aus dem Heteropolyanion einer etwaigen Abspaltung von MoO_3 aus Mo_2O_7 vorangeht[91]). Die Formeln II und III sind tautomer; nach II ist das Anion sieben-, nach III sechsbasisch. Miolati erwägt beide Möglichkeiten, bevorzugt aber die letzte, indem er annimmt, daß bei der Abspaltung koordinativ angelagerter Gruppen weniger bewegliche kationische Wasserstoffatome in das komplexe Anion eintreten und mit dem Sauerstoff Hydroxylgruppen bilden. Hier entschied die Darstellung des Guanidiniumsalzes[89]) $(CN_3H_6)_7\left[As^{O}_{(Mo_2O_7)_5}\right]\cdot 20H_2O$, sowie die Bestimmung seines Leitvermögens für Formel II; doch ist es wohl möglich, daß II und III gleichberechtigt nebeneinander bestehen.

Durch weitere Abspaltung eines (Mo_2O_7)-Radikals entstehen Verbindungen des Typus

$$\left[As^{(Mo_2O_7)_4}_{O_2}\right]^{VII} \quad \text{oder} \quad \left[As^{(Mo_2O_7)_4}_{(OH)_2}\right]^{V}.$$

Die Zusammensetzung der Salze[92]) $(NH_4)_5[As(OH)_2(Mo_2O_7)_4]\cdot 3H_2O$ und $K_5[As(OH)_2(Mo_2O_7)_4]\cdot 5H_2O$ spricht für die zweite Formel, wobei immer zu berücksichtigen ist, daß auch kationischer Wasserstoff bei hochbasischen Säuren nicht ganz durch Metalle ersetzbar zu sein braucht.

Abspaltung eines weiteren Mo_2O_7- oder W_2O_7-Radikales aus den gesättigten Grenzverbindungen bringt dann offenbar eine vollständige Umlagerung der Molekel in die symmetrischere Gestalt

$$\left[R^{(Mo_2O_7)_3}_{O_3}\right] \rightarrow [R(MoO_4)_6]$$

mit sich, wie die oben angeführten Formeln für 6-Molybdänsäureperjodate, -tellurate usw. zeigen[93]).

Erklärlich ist dieser Vorgang durch das nach der Koordinationstheorie ganz verständliche Bestreben, im molekularen Aufbau komplexer Gruppen den Raum der „ersten Sphäre" um das Zentralatom möglichst vollständig und zwar symmetrisch auszufüllen.

Die Heteropolyverbindungen, die 4 Säureradikale und weniger auf 1 Zentralatom enthalten, kann man nun in analoger Weise von sauerstoffhaltigen Stammsäuren mit den Anionen $[X^nO_4]^{8-n}$ ableiten. Die 3-Molybdänsäure-Arsensäure[94])

$$H_3\left[As^{(MoO_4)_3}_{O}\right]\cdot aq$$

ist ein Derivat der Arsensäure H_3AsO_4 und ein vollständiges Analogon der

Tetrachromsäure[95]) $H_2\left[Cr^{(CrO_4)_3}_{O}\right]$. Zahlreiche andere Reihen, wie die Chromsäure-Phosphorsäuren, die Chromsäure-Arsensäuren, die Chromsäure-Jodsäure, Chromsäure-Schwefelsäure, Vanadinsäure-Jodsäure usw., sowie molekular komplizierter zusammengesetzte Reihen wie

$$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O,$$
$$5R_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 10MoO_3 \cdot xH_2O$$

gehören hierher.

Mehrkernige Heteropolyanionen. Wesentlich komplizierter werden die aus der Koordinationstheorie abzuleitenden Strukturformeln für diejenigen zahlreichen Verbindungsreihen, bei denen das Molekularverhältnis zwischen koordinierten Metallsäureradikalen und Zentralatom eine ungerade oder sogar nur durch 0,5 teilbare Zahl ist, für die also die Annahme, daß sie von den gesättigten Grenzverbindungen durch Abspaltung von einem oder mehreren Mo_2O_7- (oder W_2O_7-)Radikalen sich ableiten, nicht zutrifft. Hier bleibt nur die Annahme übrig, daß ihnen — ganz ähnlich wie den komplizierten Metallamminen — ein zwei- oder mehrkerniger Komplex zugrunde liegt, dessen verschiedene Kerne entweder unmittelbar oder durch Sauerstoffatome oder MoO_4-, WO_4-, Mo_2O_7- oder W_2O_7-Radikale als Brückenbindung verbunden sind. Die im Vergleich mit den Metallamminen außerordentlich leichte Hydrolysierbarkeit verhindert hier den strengen Konstitutionsbeweis durch Vornahme sachgemäßer Spaltung; die komplizierte elektrolytische und hydrolytische Dissoziation erschwert die Bestimmung der Molekulargröße; es verbleiben auch hier in erster Linie die Ableitungen aus der Basizität der Verbindungen und aus den Leitfähigkeits- und Neutralisationskurven. Es gehören hierher unter anderen folgende gut charakterisierte Verbindungsreihen, die enthalten:

auf 1 Zentralatom	11	Säureradikale:	$7R_2O \cdot P_2O_5$	$\cdot 22WO_3$
			$7R_2O \cdot As_2O_5$	$\cdot 22WO_3$
„ „	„	10,5	„	$3R_2O \cdot P_2O_5$	$\cdot 21WO_3$
„ „	„	9	„	$3R_2O \cdot P_2O_5$	$\cdot 18MoO_3$
			$3R_2O \cdot As_2O_5$	$\cdot 18MoO_3$
			$3R_2O \cdot P_2O_5$	$\cdot 18WO_3$
			$3R_2O \cdot As_2O_5$	$\cdot 18WO_3$
„ „	„	8,5	„	$5R_2O \cdot P_2O_5$	$\cdot 17MoO_3$
			$5R_2O \cdot P_2O_5$	$\cdot 17WO_3$
			$5R_2O \cdot As_2O_5$	$\cdot 17WO_3$

Für derartige Verbindungen ergeben sich nach den angeführten Grundsätzen zwei Möglichkeiten, die durch folgende Formeln dargestellt werden:

I $$H_{(11-n)}\begin{bmatrix} O & O & & O & O \\ OMe^n & —O— & & Me^nO \\ O & O & & O & O \end{bmatrix}H_{(11-n)}$$

II $$H_{[12-(n-1)]}\begin{bmatrix} O & O \\ OMe^nO \\ O & O \end{bmatrix}—O—\begin{bmatrix} O & O \\ OMe^nO \\ O & O \end{bmatrix}H_{[12-(n-1)]}$$

(Me = Zentralatom).

Im ersten Falle liegt das die Brückenbindung zwischen den zwei Kernen bildende Sauerstoffatom oder Säureradikal in der „inneren Sphäre" und besetzt mit je einer Valenz je eine Koordinationsstelle jedes Kernes; die Brücken-

bindung wird sich qualitativ von den anderen koordinierten Gruppen in keiner Weise unterscheiden. Nach der zweiten Formel befindet sich das verbindende Radikal in der äußeren Sphäre in indirekter Verbindung mit den Zentralatomen, deren Wertigkeit es um je eine Einheit erniedrigt und ist bei seiner Sonderstellung hydrolytischen und anderen Einwirkungen stärker ausgesetzt als die anderen koordinierten Radikale.

Für die Anionen z. B. der Reihe $3R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3$ wären folgende Möglichkeiten zu erwägen:

nach Schema I [94]: $\left[OAs\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4 \\ Mo_2O_7\end{matrix}\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4AsO \\ \end{matrix}\right]^{XII}$

oder $\left[HOAs\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4 \\ Mo_2O_7\end{matrix}\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4AsOH \\ \end{matrix}\right]^{X}$;

nach Schema II [95]: $^{VI}\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4 \\ (OH_2)\end{matrix}As\right]—Mo_2O_7—\left[As\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4 \\ (OH)_2\end{matrix}\right]^{VI}$.

Nach der ersten und dritten Formel wäre der Gesamtkomplex 12-basisch, nach der zweiten 10-basisch. Die Versuche entscheiden für die 12-Basizität und schalten damit die zweite Formel aus, wobei dann die Wahl zwischen der ersten und dritten unentschieden bleibt.

Durch Einwirkung von Alkalibicarbonatlösungen auf diese Verbindungsreihen erhält man die Verbindungen des Typus $5R_2O \cdot Me_2O_5 \cdot 17MoO_3$, die nach den Experimentalergebnissen [94]), auf diese Molekularformel berechnet, wahrscheinlich mindestens 11-basisch sind. Will man hier nicht die unwahrscheinliche Annahme machen, daß neben koordinierten Mo_2O_7-Radikalen ein MoO_4-Radikal die Brückenbindung bildet, so käme man unter Verdoppelung der Molekularformel etwa zu der Struktur

$$\left[OP\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4 \\ Mo_2O_7\end{matrix}\begin{matrix}(Mo_2O_7)_3P \\ O\end{matrix}—Mo_2O_7—\begin{matrix}P \\ O\end{matrix}\begin{matrix}(Mo_2O_7)_3 \\ Mo_2O_7\end{matrix}\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4PO \\ \end{matrix}\right]^{XXII}.$$

Für die Verbindungen der Reihen $7R_2O \cdot Me_2O_5 \cdot 22WO_3$, die sehr beständige 7-basische Salze bilden, gibt nur die Formel Miolatis

$$^{VII}\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ HO\end{matrix}P\right]—W_2O_7—\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ OH\end{matrix}\right]^{VII}$$

die Struktur wieder, da nach der anderen möglichen

$$\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ W_2O_7\end{matrix}\begin{matrix}(W_2O_7)_5P \\ \end{matrix}\right]^{XII}$$

nur 6-basische Salze existieren könnten.

Aus dieser Verbindungsreihe entsteht durch Spaltung mit Mineralsäuren die sehr beständige Säure und die Salze der Zusammensetzung $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot aq$. In einfacher Weise würde sich die Strukturformel

$$^{VII}\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ HO\end{matrix}P\right]—WO_4—\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ OH\end{matrix}\right]^{VII}$$

ergeben, wenn man annehmen kann, daß die Brückenbindung W_2O_7 in WO_4 übergegangen ist. Die Säure, von der bisher nur 6-basische Salze bekannt sind, müßte 14-basisch sein. Experimentelle Belege für diese Annahmen fehlen bisher.

Es leuchtet ein, daß bei Annahme dieser Strukturformeln die Zahl der

möglichen Isomerien sich außerordentlich vergrößert, besonders wenn es ich etwa um Heterotrireihen, wie z. B. die Vanadinsäure-Wolframsäure-Silicate, handelt. Zu den schon oben behandelten Isomerien, die durch die räumliche Stellung der angelagerten Radikale innerhalb eines Kernes bedingt sind, kommen hier noch weitere, die durch Verknüpfung qualitativ verschiedenartiger Komplexe hervorgerufen sein könnten. Experimentelle Beobachtungen in dieser Richtung liegen nicht vor und sind vielleicht auch nicht zu machen, da, wie erwähnt, bei diesen leicht hydrolysierenden Stoffen stets nur die stabilste Modifikation isolierbar sein wird.

Die Annahme, die allen diesen Betrachtungen zugrunde liegt — und bedingt ist durch die Wernersche Koordinationstheorie, die als Höchstzahl der koordinierten Gruppen sechs annimmt —, daß in den gesättigten Grenzverbindungen, die 12 Molybdänsäureradikale usw. auf 1 Zentralatom enthalten, diese 12 Radikale 6 Mo_2O_7, W_2O_7 oder V_2O_6 entsprechen, wird gestützt einerseits durch die grundsätzliche Verschiedenheit dieser Verbindungsreihen von den gesättigten Grenzreihen, die 6 MoO_4- oder WO_4-Radikale enthalten, auf die oben ausführlich hingewiesen ist, andererseits durch Experimentalbeobachtungen von Miolati[96]), sowie von Rosenheim und Bilecki[97]). Jener fand, daß in der 2-Chlor-4-hydroxy-platinsäure $H_2[Pt(OH)_4Cl_2]$ die 4 Hydroxylgruppen durch 8 Molybdänsäureradikale $= 4Mo_2O_7$-Reste ersetzt werden; diese zeigten, daß in den Alkylarsinsäuren, z. B.

Methylarsinsäure	Kakodylsäure	Triphenylarsinoxyd
$R_2\left[As\begin{matrix}(CH_3)\\O_3\end{matrix}\right]$	$R\left[As\begin{matrix}(CH_3)_2\\O_2\end{matrix}\right]$	$\left[As\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\O\end{matrix}\right]$

die angelagerten Sauerstoffatome gesetzmäßig durch je zwei Molybdänsäurereste entsprechend je einem Mo_2O_7-Radikal ersetzbar sind.

Diese Voraussetzung sucht in neuester Zeit Pfeiffer[98]) überflüssig zu machen. Er erweitert die Koordinationszahl, indem er annimmt, daß außer den von Werner angenommenen 4 und 6 Radikalen auch 8 oder 12 koordiniert sein können. Diese sind bei den Heteropolysäuren gelagert in zweiter Sphäre um die „zentralen sauerstoffhaltigen Radikale", z. B.

$$P\begin{matrix}O=\\(O-)_5\end{matrix} \qquad Si\begin{matrix}(O=)_2\\(O-)_4\end{matrix} \qquad B\begin{matrix}(O=)_3\\(O-)_3\end{matrix}$$

die Anionen der Stammsäuren

$$H_7[PO_6], \quad H_8[SiO_6], \quad H_9[BO_6],$$

die ihrerseits in der ersten Sphäre die Sauerstoffatome um das zentrale Atom oktaedrisch gruppiert enthalten, wodurch infolge der Verschiedenheit von O= und O— bei $Si\begin{matrix}(O=)_2\\(O-)_4\end{matrix}$ und $B\begin{matrix}(O=)_3\\(O-)_3\end{matrix}$, nicht aber bei $P\begin{matrix}O=\\(O-)_5\end{matrix}$ Raumisomere möglich sind. Die um diese erste Sphäre in zweiter Sphäre angelagerten Gruppen sind räumlich auf einen Würfel bezogen, in dessen Mitte die Zentralgruppe sich befindet, und zwar besetzen:

bei 4 Gruppen diese abwechselnde Ecken des Würfels (tetraedrisch),
„ 6 „ „ die Flächenmitten des Würfels (oktaedrisch),
„ 8 „ „ alle Ecken des Würfels (kubisch),
„ 12 „ „ die 12 Kantenmitten des Würfels (kubooktaedrisch).

Es ergeben sich hiernach für die drei Heteropolywolframate die Formelbilder

$$\left[\left(P\begin{matrix}O''\\O'_5\end{matrix}\right)(WO_3)_{12}\right]H_7, \quad \left[\left(Si\begin{matrix}O''\\O'^{2}_4\end{matrix}\right)(WO_3)_{12}\right]H_8, \quad \left[\left(B\begin{matrix}O'\\O'^{3}_3\end{matrix}\right)(WO_3)_{12}\right]H_9.$$

Diese Anschauungen sind aus den modernen Entdeckungen über die Kristallstruktur erwachsen; inwieweit sie auch bei komplizierteren Verbindungen gegenüber den oben ausgeführten Folgerungen der Wernerschen Theorie Vorzüge besitzen, müssen noch erst die Versuche ergeben. Für die gesättigten Grenzverbindungen erleichtern sie unzweifelhaft die Erklärung der Isomerien.

Allgemeine Eigenschaften der Heteropolyverbindungen.

Die spezifischen allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Heteropolyverbindungen als Verbindungsgruppe sind in erster Linie dadurch bestimmt, daß es sich in allen Fällen um Verbindungen komplexer Anionen handelt, wenn auch die Stärke der Komplexität innerhalb der verschiedenen Verbindungsreihen in den weitesten Grenzen schwankt. Aus dieser Erkenntnis folgt naturgemäß, daß die Konstanten und chemischen Eigenschaften der Heteropolyverbindungen ebenso wie bei allen anderen Komplexverbindungen sich, soweit sie nicht an stark verdünnten Lösungen leicht spaltbarer Komplexe bestimmt sind, nicht additiv aus den Eigenschaften ihrer Bestandteile zusammensetzen, sondern konstitutiv mehr oder weniger stark beeinflußt sind. Es werden zwar dadurch die in älteren Arbeiten[99]) unternommenen Versuche, Beziehungen herzustellen zwischen den Eigenschaften der Heteropolyverbindungen und denen ihrer Bestandteile, erledigt, jedoch bleiben andererseits die nicht additiven Eigenschaftsänderungen der Komponenten, wie des Leitvermögens der Lösungen, des optischen Drehungsvermögens usw., in vielen Fällen gute Erkennungsmittel für die Entstehung der Heteropolyanionen.

Innerhalb der Gruppe der Komplexverbindungen gibt den Heteropolyverbindungen nun in vielen Fällen einerseits die außerordentliche Molekulargröße des Anions, andererseits die hohe Basizität der Säuren ihr besonderes Gepräge. Eine Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften, sowohl der Lösungen wie der festen Stoffe, werden hierdurch bestimmt. Es gilt dies zumal für die große Zahl der typischen Heteropolyverbindungen, vor allem der Grenzreihen, weniger allerdings für andere Reihen, die zwar in ihren Eigenschaften mehr zu den „einfachen komplexen Sauerstoffsalzen" wie den Ferrioxalaten usw. gehören, aber doch zu den Heteropolyverbindungen gerechnet werden müssen, da ihr komplexes Anion aus mehreren sauerstoffhaltigen anionogenen Bestandteilen zusammengesetzt ist, wie den Molybdänsäureoxalaten, Wolframsäuretartraten usw. Eine scharfe Abgrenzung zwischen den komplexen Sauerstoffsalzen und den Heteropolysäuren ist kaum möglich.

Kristallographie der Heteropolyverbindungen[100]**).** Die meisten Heteropolyverbindungen, vor allem die freien Säuren der Grenzreihen und ihre in Wasser leicht löslichen Salze, zeichnen sich durch eine außerordentliche Kristallisationsfähigkeit aus. Schon frühzeitig wurde erkannt, daß dies eine konstitutive Eigenschaft sei[99]) und daß Beziehungen zwischen den Kristallformen der Heteropolyverbindungen und denen der Isopolysalze und Metalloidsäuren (die man als Bestandteile der Heteropolyverbindungen ansah[101])) nicht bestanden.

Um so auffälliger waren zahlreiche Beobachtungen über isomorphe Reihen, die mit dem Mitscherlichschen Gesetze über den Isomorphismus nicht in Einklang zu bringen waren, da die ältere Formulierung der Heteropolyverbindungen eine Analogie der Struktur nicht zum Ausdruck brachte. Die bei

der Untersuchung dieser Frage erzielten Ergebnisse gaben teilweise die Veranlassung, die Strukturformeln mancher noch nicht erforschter Heteropolyreihen anderen analog zu gestalten. So gründet sich der Nachweis von Copaux, daß die bis dahin als Isopolyverbindungen angesehenen Metawolframate $R_2W_4O_{13} \cdot aq$ Heteropolyverbindungen, nämlich Wolframsäureaquate, seien, in erster Linie auf die sorgfältige Beobachtung der Isomorphieverhältnisse[102]).

Auf Grund der Koordinationsformeln gewinnen die folgenden Beobachtungen über isomorphe Heteropolyreihen an Übersichtlichkeit.

Die freien Heteropolysäuren der gesättigten Grenzreihen kristallisieren in zwei isomorphen Reihen von Hydraten, die kontinuierliche Reihen von Mischkristallen miteinander bilden[103]):

12-Molybdänsäurephosphorsäure:	$H_7[P(Mo_2O_7)_6]$	$28H_2O$	$22H_2O$
12-Wolframsäurephosphorsäure:	$H_7[P(W_2O_7)_6]$	$28H_2O$	$22H_2O$
12-Molybdänsäurekieselsäure:	$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$	$28H_2O$	
12-Wolframsäurekieselsäure:	$H_8[Si(W_2O_7)_6]$	$28H_2O$	$22H_2O$
12-Wolframsäureborsäure:	$H_9[B(W_2O_7)_6]$	$28H_2O$	
12-Wolframsäureaquosäure:	$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6]$		$22H_2O$

Außerdem kommen diese Säuren meist noch als niedrigere Hydrate — etwa als 12-Hydrate — vor, die aber weniger gut kristallisiert und nicht sicher isomorph sind. Sämtliche in der älteren Literatur angegebenen Hydrate ließen sich bei eingehender experimenteller Nachprüfung auf diese drei Reihen zurückführen, von denen die 28-Hydrate pseudokubisch, meistens tetragonal oder auch trigonal in scheinbaren Kubooktaedern, die 22-Hydrate trigonal in Rhomboedern kristallisieren[103a]).

Auch bei den Heteropolysäuren der ungesättigten Grenzreihe der molekularen Zusammensetzung $X_2O_5 \cdot 18MO_3 \cdot aq$ ($X = As, P$; $M = Mo, W$) scheinen isomorphe Reihen von Hydraten zu bestehen; doch sind die Ergebnisse hier noch nicht eindeutig, da die bei sehr niedriger Temperatur liegenden Existenzgebiete dieser nur aus konzentrierten Lösungen darstellbaren Hydrate die genaue Bestimmung des Wassergehaltes sehr erschwerten. Diese sogenannten „Luteosäuren" kommen wahrscheinlich als folgende Hydrate vor[104]):

$H_{12}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9]$	$24H_2O$	$34H_2O$
$H_{12}[P_2O_2(W_2O_7)_9]$		$36H_2O$
$H_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]$	$24H_2O$	$34H_2O$
$H_{12}[As_2O_2(W_2O_7)_9]$		$36H_2O$

Es ist aber anzunehmen, daß der Wassergehalt der höheren Hydrate vollständig übereinstimmt wie der der beiden 24-Hydrate; das muß in erneuten Untersuchungen nachgewiesen werden. Auch der Nachweis der Isomorphie muß erst noch erbracht werden, da kristallographische Messungen bisher nur von den Hydraten der 18-Molybdänsäure-2-arsensäure ausgeführt sind[105]).

Die Koordinationsformeln lassen die vollkommene strukturelle Analogie dieser beiden Verbindungsreihen deutlich hervortreten, und damit geben sie eine Grundlage für die notwendige Erweiterung der Isomorphiegesetze; denn die Tatsache, daß die gesättigten Grenzsäuren der ersten Reihe, Verbindungen von ganz verschiedener Basizität mit einem Gehalt ganz verschiedenartiger Metalloidsäuren, wie z. B. Phosphorsäure und Kieselsäure, ganz formengleich sind, steht in einem starken Widerspruch zu dem Gesetz von Mitscherlich.

Zuerst hat Klein diesen Abweichungen Rechnung getragen, indem er annahm, daß gegenüber dem großen Gehalt an Metallsäuren der geringe Gehalt an Metalloidsäuren die Form dieser Verbindungen nicht beeinflußt und daß nur jene allen Verbindungen eine gemeinsame Form aufzwingen[106]). Im Anschluß an diese Theorie des „Massenisomorphismus" erweitern auch Wyrouboff[107]) und Copaux[108]) die Isomorphiegesetze, indem sie die Fähigkeit zur Mischkristallbildung unabhängig von chemischer Analogie allen Stoffen zuerkennen, deren quantitativ stark überwiegende Hauptbestandteile gleiche Kristallgitter bilden. Hier besteht offenbar ein Anschluß an die neuesten Anschauungen über den Zusammenhang zwischen dem Raumgitter der Kristalle und der chemischen Konstitution, aus denen heraus der Isomorphismus dieser Reihen und seine Unbeeinflußbarkeit durch geringe qualitative Änderungen der Bestandteile wohl verständlich wird[109]). Es ist damit der Isomorphismus dieser Verbindungen, wie oben angeführt, eine Folge der ungewöhnlich hohen Molekulargröße der komplexen Heteropolyanionen.

Aus denselben Erwägungen erklären sich auch die folgenden Isomorphien einerseits von analogen Salzen verschiedener Heteropolysäuren, andererseits von freien Heteropolysäuren und ihren eigenen Salzen. Es sind isomorph die Kaliumsalze[110]):

$$K_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]\cdot 16H_2O,$$
$$K_5H_4[B(W_2O_7)_6]\cdot 16H_2O,$$
$$K_4H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 16H_2O.$$

Die beiden Salze der 12-Wolframsäureaquosäure und -kieselsäure bilden Mischkristalle miteinander.

Isomorphie besteht ferner zwischen den Natriumsalzen[111]):

$$Na_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]\cdot 27H_2O,$$
$$Na_5H_4[B(W_2O_7)_6]\cdot 27H_2O,$$

sowie den Bariumsalzen[112]):

$$Ba_3H_4[H_2(W_2O_7)_6]\cdot 25H_2O,$$
$$Ba_{2,5}H_4[B(W_2O_7)_6]\cdot 25H_2O,$$
$$Ba_2H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 25H_2O.$$

Ferner sind isomorph folgende Salze der 12-Wolframsäurekieselsäure mit der freien Säure[113]):

$$H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O,$$
$$Li_4H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O,$$
$$Ca_2H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O,$$
$$Ba_2H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O;$$

die 12-Molybdänsäurekieselsäure mit ihrem Lithiumsalz[113]):

$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 28H_2O,$$
$$Li_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 28H_2O.$$

Endlich ist eine Reihe von Fällen beobachtet, in denen auch die Zusammensetzung der Hydrate der isomorphen Verbindungen voneinander abweicht. Jedoch ist angesichts der Schwierigkeiten der Analyse dieser Stoffe die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß erneute Untersuchungen die Gleichheit der Hydratationsstufen ergeben werden.

Es sollen isomorph sein nach Sobolew[114]) 12-Wolframsäurephosphorsäure mit ihrem Natrium- und Bariumsalze, für die er die Formeln aufstellt:

$$H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot 19H_2O,$$
$$Na_3H_4[P(W_2O_7)_6]\cdot 19H_2O,$$
$$Ba_{1,5}H_4[P(W_2O_7)_6]\cdot 22H_2O.$$

Die in Oktaedern kristallisierende Säure entspricht aber in allen Eigenschaften dem oben beschriebenen 28-Hydrate.

Isomorphie besteht ferner zwischen[115]:

$$(NH_4)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]\cdot 21\,H_2O,$$
$$(NH_4)_5H_4[B(W_2O_7)_6]\cdot 24\,H_2O,$$
$$H_9[B(W_2O_7)_6]\cdot 28\,H_2O,$$

sowie zwischen[115]:

$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 22\,H_2O,$$
$$Ba_2H_4[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 20\,H_2O,$$
$$Ba_2H_4[Si(W_2O_7)_6]\cdot 22\,H_2O.$$

Wenn auch mithin die Isomorphieverhältnisse der Heteropolyverbindungen durch die Koordinationsformeln an Übersichtlichkeit gewonnen haben, so bedürfen sie doch besonders in kristallographischer Beziehung erneuter Untersuchung, da sich jetzt erst die vergleichbaren Strukturformeln der Verbindungen mit einiger Sicherheit feststellen lassen. Bestehen ferner Zusammenhänge zwischen dem Isomorphismus und der Molekulargröße ähnlich der Theorie des Massenisomorphismus, so sind Versuche wie die Wyrouboffs[116] hinfällig, der aus den Isomorphieverhältnissen von 12-Wolframsäuresilicaten Folgerungen zog über die Wertigkeit der Kationen wie des Berylliums, des Thoriums, der seltenen Erdmetalle usw.

Die Kristalle der Kaliumsalze der 12-Wolframsäureaquosäure, -borsäure und -kieselsäure, sowie der 12-Molybdänsäure-Kieselsäure sind optisch aktiv und kristallisieren in zwei optisch entgegengesetzten Formen, die sich zwar nicht durch ihre Löslichkeit, aber ihre Lösungsgeschwindigkeit unterscheiden sollen[117].

Versuche, durch Bestimmung der Dichte kristallisierter Heteropolyverbindungen Beziehungen zwischen dieser Größe und dem Wechsel der Zusammensetzung zu ermitteln, haben bisher zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten nicht geführt[118].

Verhalten der Heteropolyverbindungen in Lösungen. Löslichkeit. Alle stark komplexen Heteropolysäuren, besonders die der Grenzreihen, sowie viele ihrer Salze sind durch eine ungemein hohe Löslichkeit in Wasser charakterisiert, was angesichts der Unlöslichkeit von MoO_3, WO_3, V_2O_5 und ihren Hydraten naturgemäß auch ein Kennzeichen der Komplexität ist. Nach älteren Angaben[119] werden die meisten freien Säuren schon von $^1/_5$ bis $^1/_7$ ihres Eigengewichtes Wasser gelöst zu sirupösen Lösungen[120] von hoher Dichte ($d = 2{,}8$ bis $3{,}4$), die ebenso wie die mancher Heteropolysalze in der mechanischen Gesteinsanalyse verwendet werden[121]. Genaue neuere Löslichkeitsbestimmungen, insbesondere Löslichkeitskurven, liegen in der Literatur bisher nicht vor.

Versuche, eine Abweichung der Dichte von gemischten Lösungen zweier Säuren, die miteinander Heteropolyanionen bilden, von der Summe der Dichten der Einzellösungen festzustellen und damit ein Mittel zur Feststellung der Komplexbildung zu gewinnen, führten zu keinem Ergebnis.

Auch in Alkoholen sind die freien Säuren außerordentlich löslich, bisweilen offenbar noch löslicher als in Wasser. Man kann einer wässerigen Lösung von 12-Wolframsäurephosphorsäure durch Ausschütteln mit Amylalkohol fast die gesamte Säure entziehen[122].

Mit Äthyläther — auch in Dampfform — zerrinnen die Säurekristalle

unter beträchtlicher Wärmeentwicklung rasch zu schweren Ölen, die sich mit etwa dem gleichen Raumteil Äther bis zur Leichtflüssigkeit verdünnen lassen, jedoch darin nur begrenzt löslich sind[123]) und mit steigender Temperatur selbst Äther abgeben. Da sie mit Alkohol nur ungefähr im Verhältnis 1 : 1 mischbar sind, so können die Säuren aus ihren alkoholischen Lösungen durch großen Ätherüberschuß zur Abscheidung gebracht werden. Wasser darf den Ölen ohne merkliche Beeinträchtigung ihrer Homogenität bis zur Hälfte ihres Volumens zugefügt werden, eine größere Menge dagegen schwimmt auf und bewirkt unter vorübergehender Emulsionsbildung und merklicher Abkühlung einen Zerfall in wässerige Säure und freien Äther[124]). Die jeweilige Grenze dieser Spaltung ist zunächst allgemein nach dem Massenwirkungsgesetz bestimmt durch die angewandte Wassermenge und die fortschreitende Verdunstung des Äthers, sodann aber auch durch die spezielle Natur der einzelnen Heteropolysäuren, insofern die weitgehend in ihre Bestandteile hydrolysierenden unter ihnen, z. B. die Phosphormolybdänsäure, auch die unbeständigeren Öle geben. Aus diesen Gleichgewichtsbedingungen folgt, daß umgekehrt wässerige Lösungen ihren Säuregehalt mit überschüssigem Äther in Ölform ausscheiden, und das um so vollständiger, je geringer der Grad der Hydrolyse, je größer also ihre Konzentration und je beständiger die Säuremolekel ist. So geht die sehr beständige Kieselwolframsäure aus einer halbgesättigten Lösung zum größten Teil in die ätherische Phase über, die stärker hydrolysierende Phosphorwolframsäure dagegen nur in geringem Maße. Wird jedoch diese Hydrolyse, die bei den Polysäuren notwendig mit einer Vermehrung der H-Ionen verknüpft ist, durch deren Erhöhung, d. h. durch Zugabe starker Mineralsäuren herabgedrückt, so steigt dementsprechend die Ausbeute an Öl.

Auf diese Beobachtung gründet sich die von Drechsel[125]) zuerst für die Grenzverbindungen vorgeschlagene, sehr bequeme Methode zur Darstellung der freien Säuren aus ihren Salzen. Wird eine nicht allzu verdünnte Lösung z. B. von heteropolysaurem Natrium im Scheidetrichter mit Äther und überschüssiger konzentrierter Chlorwasserstoffsäure oder etwa 30—40proz. Schwefelsäure geschüttelt, so entsteht eine Emulsion, die sich allmählich in die stark mineralsaure Natriumchlorid- bzw. -sulfatlösung und die in schweren Tropfen zu Boden sinkende ölähnliche ätherische Phase sondert, während der Ätherüberschuß sich rasch als dritte Schicht zu oberst ansammelt. Aus dem abgelassenen und mit Wasser zersetzten Öl erhält man durch Eindunsten die kristallisierte Säure.

Aus allen diesen Erscheinungen folgt, daß es sich hier nicht um eine einfache Lösung der Heteropolysäuren in Äther handelt. Dem widerspricht auch die für Äther als Lösungsmittel ganz ungewöhnliche positive Wärmetönung sowie die Beobachtung, daß mit dem Säurezusatz der osmotische Druck des Äthers sinkt[126]). Es liegen hier offenbar heteropolysaure Oxoniumsalze des Äthers vor, — worauf schon v. Baeyer und Villiger bei der Aufstellung der Oxoniumtheorie hinwiesen[127]), — die ein beschränktes, mit steigender Temperatur abnehmendes Lösungsvermögen für Äther besitzen[128]). Es gelang aber bisher nicht, durch Dampfdruckmessungen die wahre Zusammensetzung dieser Oxoniumsalze zu ermitteln[129]), deren Entstehung durch die Annahme der Vierwertigkeit des Sauerstoffes im Äther erklärt wird. Hervorzuheben ist noch, daß nur die kristallwasserhaltigen Heteropolysäuren unmittelbar die Oxoniumsalze bilden, und daß entwässerte Präparate nur dann

mit Äther reagieren, wenn ihnen die zur Hydratisierung notwendige Wassermenge nachträglich zugesetzt wird[128, 130]).

Gleichgewichte in den Lösungen der Heteropolyverbindungen.

Die Gleichgewichtsverhältnisse in den Lösungen der Heteropolyverbindungen sind außerordentlich verwickelt. Sie sind nicht nur abhängig von der elektrolytischen Dissoziation dieser hochbasischen Säuren und Salze, sondern, wie schon oben angeführt, von hydrolytischer Dissoziation der Anionen, die ihrerseits in jedem Falle individuell durch die Komplexkonstante bestimmt wird. Es wären also in jeder Lösung eine ungewöhnlich große Anzahl verschiedener Ionen- und Molekelarten zu berücksichtigen, und damit wird die Anwendung von Gleichgewichtsmethoden zur Festlegung der quantitativen Bildungsbedingungen vorläufig hinfällig. Es liegen demgemäß bisher noch keine Untersuchungen über die Gleichgewichte der Heteropolyverbindungen in gesättigten wässerigen Lösungen vor, zumal entsprechende Versuche bei Isopolyverbindungen wie den Polymolybdaten und Polyvanadaten[131]) schon für diese einfacheren Fälle die großen Schwierigkeiten des Problems gelehrt hatten. Nur in einer theoretischen Abhandlung zeigte Meyerhoffer an Versuchen von Friedheim und Mozkin[132]) für den verhältnismäßig einfachen Fall der Chromsäurearsenate qualitativ, daß die Entstehung dieser Salze aus ihren Lösungen, wie zu erwarten war, den Gesetzen der Phasenregel streng folge. Immerhin ist auch eine solche qualitative Berücksichtigung der Gleichgewichtsverhältnisse, vor allem aber des hydrolytischen Gleichgewichts, für die Kritik und Systematik der Heteropolyverbindungen von großer Wichtigkeit.

Lange Zeit wurde es als Kennzeichen der „komplexen Salze" betrachtet, daß die zu jeder Verbindungsreihe gehörige freie Säure darstellbar sei. Verbindungsreihen, deren freie Säuren nicht isolierbar sind und sich zersetzen, wurden nicht als wesensgleich mit den Komplexsalzen, höchstens als „Doppelsalze" betrachtet[44]). Dieser Standpunkt ist im Lichte der Dissoziationstheorie nicht haltbar. Heteropolyanionen mit nicht allzu hoher Komplexkonstante werden in der Lösung teilweise hydrolytisch gespalten; wird dabei, wie etwa bei der Vanadinsäure-Phosphorsäure $H_7P(V_2O_6)_6$, eine Molekel abgespalten, die nicht beständig und in Wasser nicht löslich ist, sondern sich wie $H_2V_2O_6$ in unlösliches oder kolloides V_2O_5 und H_2O zersetzt, so wird in der Lösung der freien Säure das Gleichgewicht gestört, es scheidet sich unlösliches V_2O_5 ab und der Überschuß der Phosphorsäure genügt angesichts der kleinen Komplexkonstante des Anions nicht, um die weitergehende Hydrolyse zu verhindern, es kann mithin die Bildung der freien Säure überhaupt nicht eintreten. Das hindert nicht, daß das in Salzen durchaus beständige Anion $[P(V_2O_6)_6]^{VII}$, obwohl die freie Säure nicht darstellbar ist, den anderen stark komplexen Anionen durchaus wesensgleich ist. Die Isolierbarkeit der freien Heteropolysäuren ist mithin eine Funktion der Komplexkonstante des Anions und der Löslichkeit der durch etwaige Hydrolyse entstehenden Spaltstücke.

Elektrisches Leitvermögen.

Elektrochemisches Verhalten der Heteropolyverbindungen in Lösungen.

Die verwickelten Dissoziationsvorgänge der Heteropolyverbindungen in wässerigen Lösungen bedingen naturgemäß stets eine Kritik der bei Be-

stimmung des elektrischen Leitvermögens erhaltenen Werte, da auch diese sehr stark durch etwa eintretende Hydrolyse beeinflußt werden. Immerhin führen diese bei analogen und nahe verwandten Verbindungen zu gut vergleichbaren Zahlen, aus denen man zum wenigsten qualitative Schlüsse auf die Natur der Stoffe ziehen kann. Die Bestimmungen z. B. des äquivalenten Leitvermögens der beiden „Luteosäuren" 18-Molybdänsäure-2-Phosphorsäure und 18-Molybdänsäure-2-Arsensäure (Rosenheim und Traube)[133] sowie der 12-Molybdänsäurephosphorsäure (Rosenheim und Jaenicke)[134] bei 25° ergaben folgende Reihen:

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (in rez. Ohms):

	v = 32	64	128	256	512	1024
$^1/_{12}\,H_{12}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot 24\,H_2O$	λ = 197,9	210,0	218,0	226,6	236,9	249,8
$^1/_{12}\,H_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot 24\,H_2O$	λ = 190,8	205,0	216,8	229,0	240,5	253,1
$^1/_7\,H_7[P(Mo_2O_7)_6]\cdot 28\,H_2O$	λ = 190,6	211,3	229,1	241,3	248,5	258,1

Die Werte sind für diese nahe verwandten Säuren praktisch fast identisch. Sie bilden eine wesentliche Stütze für den Befund, daß die beiden „Luteosäuren" 12-basisch (auf P_2 bzw. As_2 berechnet) sind und die 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure 7-basisch ist.

Ein Vergleich der sehr beständigen 3-Molybdänsäure-Arsensäure und ihrer ein- und dreibasischen Salze mit der Arsensäure und den ein- und dreibasischen Arsenaten ist auf Grund folgender Werte möglich (Rosenheim und Traube, Walden)[135, 136]:

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (in rez. Ohms):

	v = 32	64	128	256	512	1024
$^1/_3\,H_3AsO_4$	λ = 125,5	160,6	201,4	243,7	282,6	310,4
$^1/_3\,H_3[AsO(MoO_4)_3]$	λ = 186,0	207,3	219,3	227,4	239,0	251,6
NaH_2AsO_4	λ = 72,3	75,5	78,3	80,6	82,7	84,0
$NaH_2[AsO(MoO_4)_3]$	λ = 267,4	305,0	321,0	358,0	360,9	374,2
$^1/_3\,Na_3AsO_4$	λ = 101,2	112,8	121,6	126,7	127,6	126,6
$^1/_3\,(CN_3H_6)_3[AsO(MoO_4)_3]$	λ = 77,9	87,3	95,5	103,3	111,9	121,7
$^1/_3\,Na_3[AsO(MoO_4)_3]$	λ = 86,3	96,8	103,2	107,6	115,6	132,0

Es ergibt sich hieraus, daß $H_3[AsO(MoO_4)_3]$ in konzentrierter Lösung stärker dissoziiert als H_3AsO_4, die dafür in größerer Verdünnung stufenweise weiter dissoziiert und dann besser leitet als die viel stärkere Heteropolysäure, deren Anion entsprechend dem hohen Molekulargewicht viel langsamer wandert. NaH_2AsO_4 zeigt wie die einbasischen Salze schwacher mehrbasischer Säuren das Leitvermögen neutraler einbasischer Metallsalze ($\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 11{,}7$); $NaH_2[AsO(MoO_4)_3]$ dagegen verhält sich wie das saure Salz starker mehrbasischer Säuren ($\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 106{,}8$). Na_3AsO_4 ist schon in der konzentrierteren Lösung stark hydrolytisch gespalten entsprechend der alkalischen Reaktion; die beiden dreibasischen Salze $(CN_3H_6)_3[AsO(MoO_4)_3]$ und $Na_3[AsO(MoO_4)_3]$ geben neutrale wässerige Lösungen, und das Leitvermögen zeigt ein Anwachsen, das dem der dreibasischen Salze starker Säuren entspricht ($\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 43{,}8$ bzw. 45,7). Alle Reihen stimmen also mit dem Befund überein, daß die 3-Molybdänsäure-Arsensäure eine viel stärkere Säure ist als Arsensäure.

Ähnliche Vergleiche sind in vielen Fällen fruchtbar; doch ist die genaue Überprüfung und die Neubestimmung des Leitvermögens der Lösungen vieler Heteropolyverbindungen mit sorgfältig gereinigten Stoffen hierzu erwünscht.

Die Tatsache, daß das Leitvermögen der wässerigen Lösungen eine außerordentlich konstitutive Eigenschaft der Stoffe ist, hat im Anschluß an ältere Versuche bei anderen Komplexverbindungen[137]) Veranlassung gegeben, aus dem Vergleich des Leitvermögens der Lösungen einzelner Säuren mit dem ihrer gemischten Lösungen Schlüsse zu ziehen, ob Heteropolyanionen in der Lösung sich bilden[138]). Trat Komplexbildung ein, so stieg das Leitvermögen der gemischten Lösungen, verglichen mit der Summe der Leitvermögen der Einzellösungen, sehr stark an, entsprechend der aus der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie sich ergebenden Folgerung, daß die Acidität der Säuren durch Komplexbildung des Anions wächst. Dies wurde zuerst beobachtet, indem das Leitvermögen der Komponenten einzeln und dann das ihrer Gemische bestimmt wurde. Später wurden isohydrische Lösungen der Komponenten hergestellt und dann diese gemischt. Zum Nachweis der Bildung von Heteropolymolybdaten wurden Lösungen des Molybdänsäure-2-Hydrates[139]), zum Nachweis der Heteropolywolframate Lösungen von Metawolframsäure[140]) verwendet. Während nun im ersten Falle sich die Komplexbildung bequem nachweisen ließ, versagte sie bei den Metawolframsäurelösungen selbst bei der Einwirkung auf Phosphorsäure- oder Arsensäurelösungen, trotzdem die stark komplexen Wolframsäurephosphorsäuren und -arsensäuren vielfach dargestellt waren. Erklärt wird dies durch die bei der Ausführung dieser Versuche noch unbekannte Tatsache, daß Metawolframsäure nicht als Bestandteil der anderen Heteropolywolframate anzusehen ist, sondern selbst das beständige Heteropolyanion $[H_2(W_2O_7)_6]^X$ enthält, das durch Zusatz der anderen Säuren nicht verändert wird.

Dieses Verfahren wird nur bei der Bildung stark komplexer, auch in verdünnter wässeriger Lösung beständiger Heteropolyanionen zu Ergebnissen führen, muß aber für alle schwach komplexen, hydrolytisch zersetzbaren Anionen versagen. Demgemäß erhielten Rimbach und Neizert[138]) beim Mischen isohydrischer Lösungen von Molybdänsäure mit Oxalsäure und Jodsäure keine Steigerung des Leitvermögens, trotzdem sowohl Molybdänsäure-Oxalsäure wie Molybdänsäure-Jodsäure darstellbar ist.

In weiterer Ausgestaltung dieses Verfahrens wurde die Änderung des Leitvermögens der Lösung eines Komponenten einer Heteropolyreihe bei gleichbleibender Konzentration und bei steigendem Zusatz des zweiten Komponenten verfolgt[141]). Aus Unstetigkeiten in der Leitfähigkeitskurve (spez. Leitvermögen: molare Mengen der Komponenten) sollte auf die Zusammensetzung der Heteropolyanionen geschlossen werden. Gemessen wurden auf diese Art die Lösungen der Systeme: H_3PO_4—MoO_3, Na_2HPO_4—MoO_3, H_3AsO_4—MoO_3, $H_2CH_3AsO_3$—MoO_3, $H(CH_3)_2AsO_2$—MoO_3. Diese Kurven ergeben Unstetigkeiten, die um so deutlicher sind, je stärker komplex das Heteropolyanion ist und je weniger es damit von der Hydrolyse beeinflußt wird, sowie je weniger verschiedene Verbindungen zwischen den beiden Komponenten des Systems sich bilden. So zeigt die Kurve des Systems Kakodylsäure—MoO_3 einen scharfen Knick bei dem Verhältnis $H(CH_3)_2AsO_2$: $4MoO_3$, das dem einer isolierbaren, stark komplexen Verbindungsreihe genau entspricht. Sind aber mehrere verschiedene Anionarten beständig, die nebeneinander in der Lösung vorhanden sein können, oder sind diese hydrolytisch zersetzbar, so werden die Unstetigkeiten unscharf und brauchen nicht genau dem tatsächlichen Molekularverhältnis der Komponenten in der entstehenden Verbindung zu entsprechen; sie lassen aber wenigstens annähernd dessen

untere Grenze erkennen. So hat die Kurve des Systems H_3PO_4—MoO_3 eine Unstetigkeit bei dem Molekularverhältnis $H_3PO_4 : (MoO_3)_{10}$, während in den beiden beständigen Molybdänsäure-Phosphorsäuren, der „Luteosäure" und der gesättigten Grenzverbindung, die Molekularverhältnisse $H_3PO_4 : (MoO_3)_9$ und $H_3PO_4 : (MoO_3)_{12}$ sind.

Von viel größerer Bedeutung für die Aufklärung der Konstitution der Heteropolysäuren wurde die Bestimmung der Leitfähigkeitsänderungen der wässerigen Lösungen der Säuren und sauren Salze bei der Neutralisation mit Alkalilösungen[142]). Dieses Verfahren geht von der Voraussetzung der elektrometrischen Maßanalyse aus, daß das Leitvermögen der Lösung einer starken Säure bei allmählichem Zusatz von Alkali unter sonst gleichbleibender Konzentration zunächst abnehmen muß, weil die schnell wandernden H·-Ionen aus der Lösung verschwinden und durch die viel langsamer wandernden Alkaliionen ersetzt werden. Diese Abnahme geht bei wachsendem Zusatz von Alkalihydroxydlösung stetig weiter, bis alle H·-Ionen aus der Lösung verschwunden sind; dann erscheinen schnell wandernde OH'-Ionen, und die Leitfähigkeit steigt wieder an. Die Neutralisationskurve (Spezifische Leitfähigkeit: zugesetzter Alkalimenge oder Äquivalente Leitfähigkeit: zugesetzter Alkalimenge) zeigt also eine oder mehrere Unstetigkeiten, je nachdem die Neutralisation in einer oder in mehreren Stufen verläuft. Bei den stark komplexen Heteropolysäuren tritt bei der Neutralisation ein sehr deutlich ausgeprägtes Minimum auf, dann steigt die Kurve, es beginnt die Abspaltung der im komplexen Anion um das Zentralatom gelagerten Radikale, und bei der Neutralisation dieser Radikale entsteht eine zweite geringere Unstetigkeit. So zeigt die Neutralisationskurve von $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ mit NaOH-Lösung ein stark ausgeprägtes Minimum bei Zusatz von 6NaOH auf 1 Mol $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ bei der annähernden Neutralisation der Säure und eine geringe Unstetigkeit im aufsteigenden Aste bei Zusatz von 26 Mol NaOH, die der Bildung von $Na_2HPO_4 + 12Na_2MoO_4$ entspricht. Analog verhalten sich $H_7[P(W_2O_7)_6]$ und zahlreiche andere Heteropolysäuren[143]). Es ist ersichtlich, daß beide Vorgänge, die Neutralisation der komplexen Heteropolysäure und die hydrolytische Abspaltung der Radikale des Heteropolyanions, nebeneinander verlaufen, und zwar der letzte um so stärker, je weniger komplex das Heteropolyanion ist. Daher muß diese Methode bei sehr schwach komplexen Säuren versagen — wie auch die elektrometrische Titration bei sehr schwachen Säuren —, und sie gibt auch bei stark komplexen Säuren, wie die obigen Beispiele zeigen, nicht den genau richtigen Neutralisationspunkt, aber immerhin einen annähernden unteren Grenzwert der Höchstbasizität, der für die Erkenntnis dieser Verbindungen von größter Bedeutung ist.

Geeignete Indikatoren leisten naturgemäß annähernd dasselbe wie das elektrometrische Verfahren, besonders wenn nach Sörensen[144]) die richtigen Indikatoren ermittelt werden. Miolati[142]) fand empirisch, daß 1 Mol $H_7[P(W_2O_7)_6]$ in Lösung bei Anwendung von Phenolphthalein neutralisiert wird durch 26NaOH, bei Anwendung von Methylorange durch 6NaOH, daß also durch den letzten Indikator annähernd die Neutralisation der Heteropolysäure angezeigt wird.

Die vollkommene Analogie der freien Heteropolysäuren trotz materieller Verschiedenheit ergibt sich auch aus der Gleichheit der Wasserstoffionenkonzentration entsprechend verdünnter Lösungen, die ein Maß der Acidität der Säuren ist. Sie wurde bestimmt nach der von Michaelis[145])

für diese Zwecke ausgebildeten Gaskettenmethode, indem das Potential einer Wasserstoffelektrode, die mit der Säurelösung beschickt war, gegen eine Kalomelelektrode gemessen wurde (Rosenheim und Brauer[146]). In folgender Tabelle bedeutet [H·] die Wasserstoffionenkonzentration, p_H· ihren negativen Logarithmus, die „Wasserstoffzahl".

Wasserstoffionenkonzentration der Heteropolysäuren in äquivalent 0,005 n-Lösungen bei 25°.

Name der Säure	Formel des gelösten Säurehydrates	p_H·	[H·]
12-Wolframsäure-Aquosäure (Metawolframsäure)	$H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$	2,45	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
12-Wolframsäure-Borsäure	$H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$	2,45	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
12-Wolframsäure-Kieselsäure	$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$	2,54	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
12-Wolframsäure-Phosphorsäure	$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22\,H_2O$	2,39	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$
12-Molybdänsäure-Kieselsäure	$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$	2,27	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
12-Molybdänsäure-Phosphorsäure	$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$	2,24	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$
21-Wolframsäure-2-Phosphorsäure	$3\,H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21\,WO_3 \cdot 33\,H_2O$	2,16	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
18-Wolframsäure-2-Phosphorsäure	$H_{12}[P_2O_2(W_2O_7)_9] \cdot 36\,H_2O$	2,39	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$
3-Molybdänsäure-Arsensäure	$H_3[AsO(MoO_4)_3] \cdot 7{,}5\,H_2O$	1,99	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$
Phosphorsäure	H_3PO_4	2,74	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Borsäure	H_3BO_3	4,98	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$

Es ergibt sich, daß sämtliche stark komplexen Säuren, deren Anion dem koordinativ gesättigten Typus $[XO_6]$ entspricht, eine der Größenordnung nach gleiche H·-Ionenkonzentration besitzen, größer als bei der zum Vergleich herangezogenen H_3PO_4, die wohl unter den Stammsäuren von Heteropolyverbindungen die stärkste Acidität hat, und viel größer als bei H_3BO_3. Die 3-Molybdänsäure-Arsensäure, entsprechend dem Wernerschen Typus $[XO_4]$, ist eine sehr viel stärkere Säure als H_3AsO_4. Dieser Befund entspricht den Forderungen der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätslehre[147]), nach der eine Komplexbildung für ein Ion die Stärkung seiner Elektroaffinität bedeutet, so daß schwach elektroaffine Anionen wie etwa PO_4''' oder BO_3''' durch den Übergang in Heteropolyphosphate bzw. -borate stärker dissoziierende Säuren geben müssen.

Die fast vollständige Gleichheit der H·-Ionenkonzentration der untersuchten Polysäuren ist eine weitere Stütze für deren analoge, aus der Koordinationstheorie sich ergebende Formulierung.

Genauere Bestimmungen der Wanderungsgeschwindigkeit der komplexen Heteropolyanionen liegen bisher noch nicht vor, wären aber zum Vergleich analoger Verbindungen sehr erwünscht.

Osmotisches Verhalten der Heteropolyverbindungen in Lösungen.

Angesichts der außerordentlich verwickelten Verhältnisse in den wässerigen Lösungen der Heteropolyverbindungen, wie sie durch die elektrolytische und hydrolytische Dissoziation bedingt sind, kann die Anwendung der auf den osmotischen Erscheinungen beruhenden Methoden, der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung, nicht zu nützlichen Ergebnissen führen. Die Gefrierpunktserniedrigung einer wässerigen Lösung von 12-Wolframsäurephosphorsäure ist geringer als die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen einer entsprechenden Phosphorsäure- und Wolframsäurelösung, und zwar steigt diese Differenz mit wachsender Konzentration stark

an[148]). Hieraus läßt sich nur die mit wachsender Konzentration zunehmende Komplexbildung der beiden Bestandteile folgern. Der Vergleich der Gefrierpunktserniedrigungen gleich konzentrierter wässeriger Lösungen zweier verschiedener Wolframsäurephosphorsäuren, nämlich $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ und $H_{12}[P_2O_2(W_2O_7)_9] \cdot 36H_2O$, ergab keine wesentlichen Abweichungen der entsprechenden Werte, aus denen sich irgendwelche Schlüsse auf die verschiedene Molekulargröße der beiden Verbindungen ziehen ließen[149]). Nur zeigen die außerordentlich geringen Gefrierpunktserniedrigungen selbst stark konzentrierter Lösungen, daß das Molekulargewicht dieser Säuren sehr hoch ist und möglicherweise sogar einem Multiplum der einfachen atomistischen Formeln entspricht.

Eine Stütze findet diese Hypothese in der Tatsache, daß die wässerigen Lösungen vieler Heteropolysäuren bei der ultramikroskopischen Betrachtung mit Dunkelfeldbeleuchtung optisch nicht homogen erscheinen und mithin die Eigenschaften von Kolloiden oder Halbkolloiden besitzen (Brauer)[150]). Diese Beobachtung steht mit dem chemischen Verhalten der Lösungen in Einklang. Optisch nicht homogen erscheinen die Lösungen von $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$; $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$; $H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$; $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot 33H_2O$, während in der Lösung von $H_3[AsO(MoO_4)_3] \cdot 7{,}5H_2O$ eine optische Inhomogenität nicht nachweisbar war.

Optisches Verhalten der Lösungen von Heteropolyverbindungen.

Ist der eine anionogene Bestandteil eines Heteropolyanions optisch aktiv, so wird durch die Komplexbildung mit den anderen Bestandteilen das optische Drehungsvermögen verändert. Biot[151]) entdeckte schon 1837 drehungssteigernden Einfluß von Borsäurelösungen auf die Lösungen von Weinsäure, und dieselbe Erscheinung wurde später vielfach[152]) bei der Einwirkung von Lösungen von Molybdaten, Wolframaten, Uranylsalzen usw. auf die Lösungen optisch aktiver organischer Säuren und ihrer Salze festgestellt. Aus dem Verlauf der Kurve der Drehungsänderung (Drehung : molekularem Verhältnis der anionogenen Bestandteile) kann man ebenso wie aus der Änderung des elektrischen Leitvermögens auf die Zusammensetzung der entstehenden Heteropolyanionen schließen. Bei der Abhängigkeit der Anionen von der Hydrolyse werden die Drehungsänderungen sowohl durch die Verdünnung wie durch Temperatursteigerung stark beeinflußt.

Die entstehenden Verbindungen, die vielfach auch in fester Form isoliert wurden[153]), wie Borsäuretartrate, Wolframsäuretartrate und -malate, Molybdänsäuretartrate und -malate usw., sind ziemlich einfach zusammengesetzt und bilden den Übergang zwischen komplexen Sauerstoffsalzen und Heteropolyverbindungen.

Die spezifische Refraktion der gemischten Lösungen zweier Säuren, die miteinander Heteropolyanionen bilden, zeigt, verglichen mit den Refraktionen der einzelnen Lösungen, eine Abweichung vom additiven Verhalten, so daß auch diese Konstante einen wenigstens qualitativen Nachweis der Komplexbildung gestattet[154]). Doch sind die Abweichungen, besonders bei gemischten Lösungen zweier anorganischer Säuren wie Phosphorsäure-Molybdänsäure oder Arsensäure-Molybdänsäure, außerordentlich gering.

Die Lösungen der Heteropolysäuren zeigen ein starkes Absorptionsvermögen für ein scharf umgrenztes Gebiet im Ultraviolett[155]). Ob diese Erscheinung mit der Konstitution in ähnlichem Zusammenhang

steht wie bei der großen Anzahl organischer Stoffe, bei denen sie als Merkmal der Isomerie erkannt ist, kann mangels ausreichenden Beobachtungsmaterials noch nicht entschieden werden.

Allgemeines chemisches Verhalten der Heteropolyverbindungen.

Die Heteropolyanionen entstehen, wie schon oben angeführt (S. 981), ganz allgemein in den H-ionenhaltigen Lösungen ihrer Komponenten, wobei das Gleichgewicht zwischen dem komplexen Anion und den einzelnen Anionen durch die Größe der Komplexkonstante bestimmt wird. Sie sind durchweg beständig gegen Wasserstoffionen, unbeständig aber gegen Hydroxylionen, die eine Spaltung in die einzelnen anionogenen Bestandteile bewirken. Diese Spaltung ist dadurch erklärt, daß, ganz gleichgültig welche Vorstellung man sich über die Konstitution des Heteropolyanions bildet, jedenfalls die Verknüpfung der anionogenen Bestandteile durch die Sauerstoffatome erfolgt, die durch die Hydroxylionen „aufgerichtet" werden müssen. Diese Spaltung führt — wieder abhängig von der Komplexkonstante sowie von der Hydroxylionenkonzentration — von Verbindungen der metallsäurereichsten gesättigten Grenzreihen teils unmittelbar zu den Salzen der Komponenten, teils zuerst zu den Salzen metallsäureärmerer Zwischenreihen.

Die Heteropolysäuren sind stärkere Säuren als ihre Einzelbestandteile (S. 1002) und setzen sich demgemäß selbst mit Nitraten und Chloriden unter Salzbildung um[157]). Die Heteropolysalze bilden aber vielfach auch mit Nitraten charakteristische Doppelsalze[158]).

Während die Alkalisalze und bisweilen auch die Erdalkalisalze der Heteropolysäuren mehr oder weniger in Wasser löslich sind — die Löslichkeit der Alkalisalze steigt durchgängig von den oft sehr schwer löslichen Ammoniumsalzen in der Reihenfolge: Cs, Rb, K, Na, Li —, sind die Schwermetallsalze, vor allem die des Silbers und einwertigen Quecksilbers, oft fast unlöslich. Sie bilden meist zuerst amorphe Fällungen, die vielfach bei längerem Stehen unter der Lauge in charakteristische kristallinische Niederschläge übergehen, deren Zusammensetzung für die Bestimmung der Höchstbasizität der Säure entscheidend ist[159]).

Besonders charakteristisch für die wahren Heteropolyverbindungen — zum Unterschied von den „Metallkomplexsäuren", die diese Reaktion nicht zeigen — ist die Fällung von Eiweißlösungen, die in der physiologischen Chemie ausgedehnte Anwendung findet. Diese Kolloidfällung wird wahrscheinlich durch das halbkolloide Verhalten der Heteropolyanionen verursacht[160]). Die Reaktion ist so empfindlich, daß man sie zum qualitativen Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten analoger Heteropolyanionen verwenden kann. Mischt man gleiche Mengen von 0,5 normalen Lösungen von

$$\left.\begin{array}{r} Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O \\ \text{oder } Na_2WO_4 \cdot 2H_2O \text{ mit} \end{array}\right| \begin{array}{l} Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O \text{ oder} \\ Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O \text{ „} \\ Na_2SiO_3 \cdot xH_2O \text{ „} \\ Na_4B_2O_7 \end{array}$$

und säuert mit gleichen Mengen von Essigsäure an, so kann man nach Zusatz von Eiweißlösung aus der Zeitdauer bis zum Auftreten der ersten Trübung die Geschwindigkeit der Komplexbildung bestimmen. Die Heteropolywolframate haben hiernach eine größere Bildungsgeschwindigkeit als die -molybdate, und in beiden Reihen nimmt diese in der Reihenfolge:

Si — P — As — B

ab. Überschüssige Metalloidsäure wirkt beschleunigend, führt aber auch leicht zur Entstehung metallsäureärmerer Reihen. Im gleichen Sinne macht sich Temperaturerhöhung geltend. Dieselbe Gruppierung wie hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit nehmen die Säuren auch in bezug auf ihre Beständigkeit insbesondere gegen hydrolytische Einflüsse ein; die am schwierigsten entstehenden sind demnach, wie zu erwarten, zugleich die am leichtesten zersetzlichen.

Ähnlich wie Albumine geben auch andere stickstoffhaltige organische Verbindungen ganz unlösliche Niederschläge mit Heteropolyverbindungen, so z. B. Alkaloide, Ureide, aliphatische und aromatische Amine[161]). Diese Reaktionen sind so empfindlich, daß z. B. mit einer Lösung von 12-Molybdänsäure-Kieselsäure $H_8Si(Mo_2O_7)_6$ noch nachweisbar sind[162]): Pyridin in einer Verdünnung von 1:2500, Morphin 1:15000, Cocain 1:150000, Strychnin 1:150000, Chinin 1:600000.

Diese geringe Löslichkeit erstreckt sich auch auf die Ammoniumsalze einiger Heteropolyanionen der gesättigten Grenzreihen. Am bekanntesten ist das Verhalten[20]) des zur Bestimmung der Phosphorsäure allgemein benutzten 3-Ammonium-12-Molybdänsäurephosphates $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$; aber auch andere analoge Säuren bilden sehr schwer lösliche Ammonium- und auch Kaliumsalze, wie z. B. die 12-Wolframsäure-Phosphorsäure, so daß ihre Anwendung mehrfach zum qualitativen Nachweis der Metalle der Kaliumgruppe vorgeschlagen ist[163]). Die Guanidiniumsalze fast aller Heteropolysäuren zeichnen sich durch geringe Löslichkeit und große Kristallisationsfähigkeit aus und sind, wie oben erwähnt, zur Isolierung höchstbasischer reiner Heteropolysalze gut verwendbar[47]).

Von dem in den meisten Heteropolyverbindungen enthaltenen Wasser ist sehr oft ein Teil konstitutiv gebunden. Die sauren Salze enthalten naturgemäß H·-Kationen, und in den Heteropolyaquaten bildet nach den oben angeführten Anschauungen H_2O den „Kern" des Heteropolyanions. Das „Konstitutionswasser" unterscheidet sich von dem „Kristallwasser" durch die Bindungsfestigkeit in der Molekel[164]). Da diese aber, für jede Verbindung individuell, in den verschiedenen Salzreihen sehr schwankt, bestimmt man nicht den Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen, sondern am besten die „Entwässerungsgeschwindigkeit" bei konstantem Druck und konstanter Temperatur und beobachtet aus den Entwässerungskurven (Gewichtsverlust bei konstanter Temperatur : Zeit) für verschiedene Temperaturen, welche Wassermenge jede Verbindung abgeben kann, ohne sich konstitutiv zu verändern. Diese Menge entspricht dem Kristallwasser, ihre Differenz von dem Gesamtwassergehalt dem Konstitutionswasser.

Die einzelnen Heterpolysäuren und -salze.

Begrenzung und Anordnung des Stoffes. Eine scharfe Begrenzung des Begriffes „Heteropolysäuren" innerhalb der größeren Gruppe der „komplexen Sauerstoffsäuren" (vgl. S. 977) ist nicht möglich; es gibt sehr zahlreiche Verbindungsreihen, über deren Zugehörigkeit zu den Heteropolyverbindungen Zweifel bestehen können und die den Übergang zwischen diesen und den komplexen Sauerstoffverbindungen bilden. Wenn auch eines der wichtigsten Kennzeichen der Heteropolyverbindungen die komplizierte Zusammensetzung

des Heteropolyanions aus zahlreichen anionogenen sauerstoffhaltigen Bestandteilen bildet, so gibt es doch viele Verbindungsreihen, die sich zwar von solchen Verbindungen ableiten, deren Anion aber viel einfacher zusammengesetzt ist und sich nicht wesentlich von dem der komplexen Sauerstoffsäuren unterscheidet. Die Abgrenzung des Gebietes ist daher vor allem bei derartigen Grenzfällen mehr oder weniger der Willkür überlassen. In der folgenden Zusammenstellung sind neben den Verbindungsreihen, die zweifellos als Heteropolyverbindungen zu bezeichnen sind, derartige ihnen zwar wesensgleiche, aber einfacher zusammengesetzte Verbindungen kürzer beschrieben, oder es ist nur auf sie hingewiesen.

Aus der Anwendung der Wernerschen Koordinationslehre auf die Heteropolyverbindungen würde sich als naturgemäß und besonders übersichtlich eine Anordnung des Stoffes nach der Zahl der „Kerne" des Heteropolyanions und nach der Anzahl und Art der den Kernen koordinierten Säureradikale ergeben, ähnlich wie sie sich für die Systematik der Metallammine als fruchtbar erwiesen hat. Man würde dann ohne Rücksicht auf die qualitative Verschiedenheit der Zentralatome z. B. alle 12-Acido-Heteropolyanionen, wie 12-Molybdänsäurephosphate, 12-Molybdänsäuresilicate, 12-Wolframsäureborate usw., zusammen behandeln und miteinander vergleichen können. Die experimentelle kritische Bearbeitung des außerordentlich umfangreichen älteren Tatsachenbestandes von den Gesichtspunkten der Koordinationslehre aus ist aber noch nicht so weit gediehen, daß diese Anordnung, die später notwendig sein wird, jetzt ohne Gewaltsamkeiten durchführbar wäre, und es wurde deswegen eine mehr empirische Anordnung nach der Stellung des Zentralatoms der Heteropolyanionen im periodischen System der Elemente befolgt.

Die Zentralatome wurden nach abnehmender Wertigkeit geordnet, so daß mit dem in den Heteropolyperjodaten siebenwertigen Jod begonnen wurde und die zweiwertigen Zentralatome den Schluß bilden. Bei jedem Zentralatom wurden zunächst die beständigsten und am stärksten komplexen Verbindungsreihen behandelt, und dann auch die Verbindungen, in denen dasselbe Zentralatom mit niedrigerer oder höherer Wertigkeit auftritt. So folgen auf die Heteropolyperjodate die Heteropolyjodate, auf die Heteropolyphosphate die Hypophosphate, Phosphite und Hypophosphite usw. Bei demselben Zentralatom sind die analogen Heteropolyverbindungen mit qualitativ verschiedenen koordinierten Radikalen derart geordnet, daß auf die Molybdänsäureverbindungen die Wolframsäure- und auf diese die Vanadinsäureverbindungen folgen und ihnen sich die Heterotriverbindungen, die zwei qualitativ verschiedene Radikale koordiniert enthalten, anschließen. Nach diesen meist stark komplexen Heteropolyreihen werden bei jedem Zentralatom die schwächer komplexen Uransäure-, Chromsäure-, Schwefelsäure-, Selensäureverbindungen usw. behandelt, die teilweise sicherlich, wie oben erwähnt, Übergänge zwischen den Heteropolyreihen und den „komplexen Sauerstoffsalzen" bilden.

Die qualitativ gleichen Verbindungsreihen sind nach abnehmender Zahl der im Heteropolyanion koordinierten Radikale geordnet, so daß mit den gesättigten Grenzverbindungen begonnen wird, z. B. 12-Wolframsäurephosphate, 11-Wolframsäurephosphate, 21-Wolframsäure-2-Phosphate, 10-Wolframsäurephosphate usw.

In der Wiedergabe der Verbindungsreihen ist, soweit es das außerordentlich umfangreiche Material gestattet, möglichste Vollständigkeit angestrebt. Nur die in der Literatur beschriebenenen vermeintlichen Verbindungen, die

ohne weiteres nach Darstellungsmethode und Analyse als Gemische kenntlich sind, wurden übergangen. Bei den einzelnen Heteropolyreihen werden nicht alle dargestellten Salze, sondern meist nur die charakteristischen angeführt. Ebensowenig können alle physikalischen Messungen, wie z. B. sämtliche Bestimmungen des äquivalenten Leitvermögens angeführt werden.

Nomenklatur. Aus der Anwendung der Koordinationslehre ergibt sich sinngemäß die Benennung der Heteropolyanionen nach der anionischen Bezeichnung des Zentralatoms, der Namen und Anzahl der koordinierten Radikale vorausgeschickt werden. Mithin: Molybdänsäure-Phosphate, Wolframsäure-Arsenate, Molybdänsäure-Vanadinsäure-Silicate, und nicht etwa Phosphormolybdate usw. Statt der umständlichen und bei diesen komplizierten Verbindungen besonders unübersichtlichen griechischen Zahlworte wie Dodekamolybdänsäurephosphate werden Zahlen verwendet, also 12-Molybdänsäurephosphate.

Heteropolyverbindungen von Zentralatomen aus der siebenten Gruppe des Periodischen Systems.

Heteropolyperjodate.

Das siebenwertige Jod bildet in der Perjodsäure das Zentralatom von sehr beständigen Heteropolyanionen mit Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure. Die gesättigten Grenzreihen der Molybdänsäure- und Wolframsäureperjodate gehören zur Gruppe der Paramolybdate und Parawolframate (s. S. 986). Außerdem gibt es gut definierte ungesättigte Reihen, dagegen sind die freien Säuren nicht beständig. Die Vanadinsäureperjodate sind noch nicht eingehend untersucht.

Molybdänsäureperjodate[165]**.** Aus einer Lösung von 32 Teilen MoO_3, 10 Teilen $Na_2H_3JO_6$ und 4 Teilen Na_2CO_3 in 120 Teilen Wasser kristallisiert das Natrium-6-molybdänsäureperjodat als rhomboedrisches 17-Hydrat und asymmetrisches 13-Hydrat aus, beides weiße, etwas gelbliche Kristalle, löslich in Wasser:

$$Na_5[J(MoO_4)_6] \cdot 13 \text{ und } 17\,H_2O.$$

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (Rosenheim und Liebknecht):

v:	32	64	128	256	512	1024	$l/^1/_5$ Mol
λ:	95,0	104,6	114,8	125,5	134,6	144,8	rez. Ohm

$\Delta_{1024-32} = 49{,}8.$

Die Bestimmung der Überführungszahl des Anions aus den Wanderungsgeschwindigkeiten ergibt dessen Komplexität.

Ebenso wie das Natriumsalz wurden andere Alkalimolybdänsäureperjodate und durch doppelte Umsetzungen Erdalkali- und Metallsalze erhalten: $K_5[J(MoO_4)_6] \cdot 6H_2O$, $Li_5[J(MoO_4)_6] \cdot 9$ und $15\,H_2O$, $(NH_4)_5[J(MoO_4]_6] \cdot 6H_2O$, $Ca_5[J(MoO_4)_6]_2 \cdot 26H_2O$ usw.

Wird eine wässerige Lösung des Ammoniumsalzes tropfenweise mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich schwer lösliche prismatische Kristalle ab:

$$(NH_4)_4H\left[J\overset{O_2}{(MoO_4)_4}\right] \cdot 6H_2O.$$

Ebenso wird aus einer Lösung des Natriumsalzes das in asymmetrischen vierseitigen Tafeln kristallisierende, schwer lösliche Salz

$$(NH_4)_2NaH_2\left[J\overset{O_5}{(MoO_4)}\right] \cdot 4H_2O$$

erhalten.

Beide Verbindungen gehören ungesättigten Grenzreihen an.

Wolframsäureperjodate[166]. Die Darstellung entspricht vollständig derjenigen der Molybdänsäureperjodate. Aus einer mit WO_3 in der Siedehitze abgesättigten wässerigen Lösung von 1 Mol $Na_2H_3JO_6$ und 1,5 Mol Na_2CO_3 kristallisiert in mikroskopischen schwer löslichen Nadeln

$$Na_5[J(WO_4)_6] \cdot 8H_2O.$$

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (Rosenheim und Liebknecht):

v:	32	64	128	256	512	1024	l/1/5 Mol
λ:	74,7	82,8	92,6	102,6	111,1	122,9	rez. Ohm

$\Delta_{1024-32} = 48{,}2.$

Durch doppelte Umsetzung werden zahlreiche Metallsalze erhalten, u. a.: $K_5[J(WO_4)_6] \cdot 4H_2O$, $Sr_5[J(WO_4)_6]_2 \cdot 28H_2O$, $Ba_5[J(WO_4)_6]_2 \cdot 12H_2O$.

Wird in eine siedende Lösung von Natriumparawolframat allmählich $Na_2H_3JO_6$ eingetragen, so entsteht ein schwer löslicher, atlasglänzender, kristallinischer Niederschlag. Am besten werden zu 20 g Natriumparawolframat 15 g $Na_2H_3JO_6$ zugesetzt. Die entstehende Verbindung ist

$$Na_3H_2\left[J\begin{matrix}O_5\\(WO_4)\end{matrix}\right] \cdot H_2O.$$

Aus einer Lösung von $Na_5[J(WO_4)_6] \cdot 8H_2O$ wird bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak und Erhitzen ein schwer löslicher Niederschlag erhalten: $(NH_4)_2NaH_2\left[J\begin{matrix}O_5\\(WO_4)\end{matrix}\right] \cdot 7H_2O$.

Vanadinsäureperjodate[167]. In siedenden Lösungen von Alkaliperjodaten löst sich V_2O_5 offenbar unter Bildung von Vanadinsäureperjodaten auf. Aus derartigen Lösungen kristallisieren gelbe Verbindungen aus, deren Analysen annähernd auf die Formeln $5K_2O \cdot 2J_2O_7 \cdot 5V_2O_5 \cdot xH_2O$ und $5Na_2O \cdot 2J_2O_7 \cdot 5V_2O_5 \cdot xH_2O$ stimmen. Siedende Lösungen von 1 Mol $Na_2H_3JO_6$ und 2 Mol Na_2CO_3 geben bei der Absättigung mit V_2O_5 tiefbordeauxrote Lösungen, aus denen dunkelrote Kristalle sich abscheiden, deren Analysen zu den Formeln führten:

$$5Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 7V_2O_5 \cdot 27H_2O,$$
$$6Na_2O \cdot J_2O_7 \cdot 9V_2O_5 \cdot 48H_2O.$$

Heteropolyjodate[168].

Die Jodsäure bildet entsprechend ihrer ausgeprägten Neigung zur Selbstkomplexbildung komplexe Anionen mit zahlreichen anderen Anionen, besonders mit denen der Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Die entstehenden Anionen sind sehr einfach zusammengesetzt und daher nicht als typische Vertreter der Heteropolyanionen anzusehen; sie sind meistens nur sehr schwach komplex.

Molybdänsäurejodate[169]. Die freie Molybdänsäurejodsäure $J_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot 2H_2O$ scheidet sich aus einer Lösung von 2 Mol Molybdänsäurehydrat und 1 Mol Jodsäure bei Zusatz von 1/3 Volumen Salpetersäure in mikroskopischen weißen Prismen aus. Über die Struktur des Anions, das, da die Jodsäure selbst polymer die Formel $H_2J_2O_6$ hat, möglicherweise als $\left[J_2\begin{matrix}(MoO_4)_2\\O_4\end{matrix}\right]^{II}$ aufzufassen ist, liegen bisher Versuche nicht vor. Diese Struktur würde den Forderungen der Wernerschen Koordinationstheorie entsprechen.

Durch Zusatz dieser Säure zu Alkalinitratlösungen mit oder ohne Zusatz von Salpetersäure werden je nach der H-Ionenkonzentration saure Salze verschiedener Zusammensetzung gewonnen, z. B. die Kaliumsalze:

$$K_8H_2[J_2O_4(MoO_4)_2]_5 \cdot 6H_2O,$$
$$K_4H_2[J_2O_4(MoO_4)_2]_3 \cdot 12H_2O,$$
$$K_2H_2[J_2O_4(MoO_4)_2]_2 \cdot 3H_2O,$$
$$K_2H_4[J_2O_4(MoO_4)_2]_3 \cdot 5H_2O,$$
$$K_2H_6[J_2O_4(MoO_4)_2]_4 \cdot 2H_2O.$$

Die neutralen Alkalisalze werden am besten durch Absättigung von Alkalijodatlösungen mit Molybdäntrioxyd meist als wenig lösliche, kristallinische Niederschläge erhalten, so z. B. $K_2[J_2O_4(MoO_4)_2]$, $Na_2[J_2O_4(MoO_4)_2] \cdot 2H_2O$, $Li_2[J_2O_4(MoO_4)_2] \cdot 2{,}5H_2O$, $(NH_4)_2[J_2O_4(MoO_4)_2]$.

Durch doppelte Umsetzung wurden hieraus zahlreiche Erdalkali- und Metallsalze dargestellt.

Löslichkeit (Blomstrand): $K_2[J_2O_4(MoO_4)_2]$ bei 12° 4,48 g im Liter
$Na_2[J_2O_4(MoO_4)_2]$ „ „ 3,35 „ „ „

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (Rosenheim und Liebknecht):

	v:	32	64	128	256	512	1024	l/½ Mol
Na-Salz	λ:	166,7	193,4	212,5	223,9	232,2	241,8	rez. Ohm, $\Delta_{1024-32} = 75{,}1$
K-Salz	λ:	190,0	213,2	231,5	241,9	250,6	261,5	„ „ , $\Delta_{1024-32} = 71{,}5$

Die hohen Werte für Δ zeigen, daß das Anion leicht hydrolytisch gespalten wird.

Anomal zusammengesetzt sind nach Chrétien die Salze: $4Ag_2O \cdot 3MoO_3 \cdot 4J_2O_5$ und $2UO_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 4J_2O_5 \cdot 3H_2O$.

Wolframsäurejodate[169]. Die Wolframsäurejodate werden durch Zusatz von Jodsäure zu Alkaliwolframatlösungen oder von Metawolframsäure zu Alkalijodatlösungen als schwer lösliche, kristallinische Niederschläge erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen der Molybdänsäurejodate. Dargestellt sind bisher nur das Kalium- und Ammoniumsalz $K_2[J_2O_4(WO_4)_2] \cdot 4H_2O$ und $(NH_4)_2[J_2O_4(WO_4)_2] \cdot 6H_2O$.

Vanadinsäurejodate[170]. Durch Eintragen von Vanadiumpentoxyd in eine siedende wässerige Jodsäurelösung entstehen orangegelbe, glänzende Schuppen der Vanadinsäurejodsäure $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$.

Aus dem gelbgefärbten Filtrate scheiden sich Schuppen von gleichem Aussehen aus, deren Zusammensetzung der Formel entspricht $2V_2O_5 \cdot 3J_2O_5 \cdot 18H_2O$. Beide Verbindungen lösen sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe; beim Erwärmen der Lösung tritt unter Abscheidung von Vanadiumpentoxydhydrat Hydrolyse ein. Über die Struktur dieser Säuren liegen Versuche nicht vor.

Durch Umsetzung der Lösungen mit Alkalisalzlösungen entstehen Fällungen wechselnder Zusammensetzung. Aus einer Lösung von V_2O_5 in $NH_4H(JO_3)_2$ erhielt Ditte in orangegelben Prismen $3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 6J_2O_5 \cdot 20H_2O$.

Chromsäurejodate[171]. Aus einer konzentrierten Lösung äquimolekularer Mengen von Chromsäure und Jodsäure scheidet sich in rubinroten rhombischen Kristallen die Chromsäurejodsäure $2CrO_3 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$, wahrscheinlich $H_2\left[J_2\overset{O}{\underset{(CrO_4)_2}{}}\right] \cdot 4H_2O$ aus. Sie ist sehr schwach komplex und wird durch Wasser hydrolytisch zersetzt. Durch Einwirkung von Jodsäure auf

Bichromate oder von Chromsäure auf Jodate werden die ebenfalls sehr schwach komplexen Salze dieser Säure als rote Kristallkrusten erhalten. Beschrieben sind die Alkalisalze, das Mg-, Co-, Ni-, Cu- und Ag-Salz.

Noch schwächer komplex und daher kaum noch zu den Heteropolyanionen zu zählen sind die Anionen der folgenden Säuren und ihrer Salze[172]), die schon an anderer Stelle dieses Handbuches (Bd. IV, 2 S. 507) beschrieben sind:

Schwefelsäure-Jodsäure,
Selensäure-Jodsäure,
Tellursäure-Jodsäure,
Phosphorsäure-Jodsäure.

Ihre Zusammensetzung entspricht, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, teilweise derjenigen der oben beschriebenen Heteropolyjodate; einige Reihen haben jedoch kompliziertere Formeln:

Schwefelsäurejodate: $2R_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$,
Selensäurejodate: $2R_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2SeO_3 \cdot H_2O$,
$2R_2O \cdot 3J_2O_5 \cdot 2SeO_3 \cdot 5H_2O$,
Tellursäurejodate: $R_2O \cdot J_2O_5 \cdot TeO_3 \cdot 3H_2O$,
$R_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2TeO_3 \cdot 6H_2O$,
Phosphorsäurejodate: $xR_2O \cdot 18J_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot yH_2O$,
($x = 3$ bis 6, $y = 5$ bis 12).

Heteropolyverbindungen von Zentralatomen aus der sechsten Gruppe des Periodischen Systems.

Heteropolytellurate.

Von den Elementen der sechsten Gruppe ist das Tellur das einzige, das als sechswertiges Zentralatom typische Heteropolyanionen bildet. Sie entsprechen ebenso wie die Heteropolyperjodate dem Parawolframattypus. Es sind bei diesen bisher wenig untersuchten Verbindungen nur einige Salze der Grenzreihen bekannt. Die freien Säuren sind nicht in fester Form isolierbar, die Anionen sind komplex.

Molybdänsäuretellurate[173]). Wird eine siedende Lösung von Kaliummolybdat und Kaliumtellurat mit Salpetersäure schwach angesäuert, so kristallisiert beim Erkalten in weißen, glänzenden Kristallen

$$K_5H[Te(MoO_4)_6] \cdot 8H_2O.$$

Das Salz kann aus schwach saurem Wasser unzersetzt umkristallisiert werden, gibt mit Barium- und Silbersalzlösung schwer lösliche Niederschläge.

Aus einer Lösung von 6 Mol $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, die mit 1 Mol H_6TeO_6 und 6 Mol HCl versetzt ist, scheidet sich bei Zusatz von Guanidiniumchlorid in schwer löslichen, aus heißem Wasser umkristallisierbaren Prismen ab

$$(CN_3H_6)_6[Te(MoO_4)_6] \cdot 6H_2O.$$

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (Rosenheim):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/_1/_6$ Mol
λ:	68	76	85	97,9	113,4	131 rez. Ohm, $\Delta_{1024-32} = 63$.

Wolframsäuretellurate[174]). Aus einer Lösung von 6 Mol WO_3, 6 Mol Guanidiniumcarbonat und 1 Mol H_6TeO_6 kristallisiert nach Zusatz von 6 Mol Salzsäure in mikroskopischen viereckigen Platten das schwer lösliche Guanidiniumsalz aus

$(CN_3H_6)_6[Te(WO_4)_6] \cdot 3H_2O$.

Das Salz läßt sich aus heißem Wasser unzersetzt umkristallisieren.

Äquivalentes Leitvermögen bei 25° (Haeberle):

v:	32	64	128	256	512	1024 l/1/6 Mol
λ:	74	85	97,8	112,9	124,8	136,1 rez. Ohm, $\Delta_{1024-32} = 62{,}1$.

Während diese beiden Verbindungsreihen, Neutralsalze sechsbasischer Heteropolytellurate, typische Heteropolysalze sind, sind die zahlreichen anderen Verbindungen, die Tellursäure neben anderen Anionen enthalten, wesentlich einfacher zusammengesetzt. Ihre Anionen sind zwar auch komplex, werden aber hydrolytisch leicht gespalten und zeigen nicht mehr die typischen Eigenschaften der Heteropolysalze. Es gehören hierher außer den oben (S. 1010) angeführten Tellursäurejodaten Salpetersäuretellurate, Phosphorsäuretellurate, Arsensäuretellurate, Oxalsäuretellurate.

Salpetersäuretellurate[175]. Aus einer salpetersauren Lösung von Kaliumnitrat und Tellursäure kristallisiert in großen rhombischen Prismen $2KNO_3 \cdot H_6TeO_6 \cdot 2H_2O$. Andere Alkalinitrate bilden ähnliche, wahrscheinlich analog zusammengesetzte Salze.

Aus einer wässerigen Lösung von Tellursäure kristallisiert bei Zusatz einer schwach salpetersauren Silbernitratlösung beim Einengen über Schwefelsäure bei 0° in farblosen, sehr leicht löslichen Kristallen $AgNO_3 \cdot H_6TeO_6$.

Es bilden sich ähnliche Verbindungen mit $HgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$.

Diese Verbindungen enthalten sämtlich 3 Mol Konstitutionswasser, so daß man in ihnen das Vorhandensein der Molekel H_6TeO_6 annehmen und sie, da andere Strukturformeln sich nicht ableiten lassen, als „Additionsverbindungen" dieses sehr schwach dissoziierenden H_6TeO_6 betrachten kann. Ebenso enthalten bei den folgenden Verbindungsreihen alle Salze auf jedes in ihnen enthaltene Atom Te je 3 Mol H_2O, so daß dieselbe Annahme statthaft ist.

Phosphorsäuretellurate[176]. Aus wässerigen Lösungen der Bestandteile scheiden sich in schönen Kristallen die folgenden Salze aus:

$$2Na_2O \cdot 2TeO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 9H_2O = Na_2HPO_4 \cdot H_6TeO_6 \cdot H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O \cdot TeO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O = 2(NH_4)_2HPO_4 \cdot H_6TeO_6,$$
$$4(NH_4)_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 11H_2O = (NH_4)_2HPO_4 \cdot 2(NH_4)H_2PO_4 \cdot H_6TeO_6,$$
$$3K_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O = K_2HPO_4 \cdot KH_2PO_4 \cdot H_6TeO_6,$$
$$3Rb_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O = Rb_2HPO_4 \cdot RbH_2PO_4 \cdot H_6TeO_6.$$

Arsensäuretellurate[176]. Ganz entsprechend entstanden und zusammengesetzt sind:

$$2Na_2O \cdot 2TeO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 9H_2O = Na_2HAsO_4 \cdot H_6TeO_6 \cdot H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O \cdot TeO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O = 2(NH_4)_2HAsO_4 \cdot H_6TeO_6,$$
$$4(NH_4)_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot 11H_2O = (NH_4)_2HAsO_4 \cdot 2(NH_4)H_2AsO_4 \cdot H_6TeO_6.$$

Oxalsäuretellurate[177]. Aus wässerigen Lösungen von 1 Mol H_6TeO_6 und je 1 Mol des Alkalioxalats kristallisieren in schwer löslichen Nadeln:

$$K_2C_2O_4 \cdot H_6TeO_6,$$
$$Rb_2C_2O_4 \cdot H_6TeO_6,$$
$$Cs_2C_2O_4 \cdot H_6TeO_6.$$

Ihre Löslichkeit in Wasser beträgt nach Rosenheim und Weinheber bei

	0°	20°	30°	40°	50°	
K-Salz:	6,92	13,54	17,26	22,9	31,20	Millimol/100 g H_2O
Rb-Salz:	7,87	14,84	19,24	26,1	34,6	„
Cs-Salz:	11,02	21,24	25,87	33,9	47,4	„

Die starke Löslichkeitserniedrigung, verglichen mit der Löslichkeit der Alkalioxalate, beweist die Komplexität des Oxalsäuretelluratanions.

Auch die oben erwähnten Tellursäurejodate[176]) sind nach den Konstitutionswasserbestimmungen als Additionsverbindungen von H_6TeO_6 zu betrachten:

$$KJO_3 \cdot H_6TeO_6,$$
$$RbJO_3 \cdot H_6TeO_6,$$
$$NH_4JO_3 \cdot H_6TeO_6,$$
$$NH_4JO_3 \cdot H_6TeO_6 \cdot 2H_2O,$$
$$2KJO_3 \cdot H_6TeO_6.$$

Heteropolytellurite.

Das vierwertige Tellur ist zwar stark zur Komplexbildung geneigt, wie sich bei den Tellurhalogenverbindungen und der Selbstkomplexbildung der Tellurite zeigt; jedoch sind eigentliche Heteropolytellurite noch nicht dargestellt. Es liegen nur einige Beobachtungen über die Bildung von Vanadinsäuretelluriten[178]) vor, die bei der Einwirkung salzsaurer Lösungen von TeO_2 auf Lösungen von V_2O_5 in Natronlauge und nachheriger Neutralisation der Lösungen mit Salzsäure, sowie beim Mischen stark alkalischer Lösungen von TeO_2 und V_2O_5 entstehen sollen. Im ersten Falle bilden sich ockerfarbige, amorphe Pulver, die mit Wasser sich zersetzen und kolloidal werden. Ihre Zusammensetzung wechselt mit den Mengenverhältnissen der angewandten Stoffe:

$$Na_2O \cdot 5TeO_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 2H_2O,$$
$$Na_2O \cdot 6TeO_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 2H_2O,$$
$$Na_2O \cdot 10TeO_2 \cdot 2V_2O_5 \cdot 3H_2O.$$

Aus den alkalischen Lösungen scheiden sich stets weiße, doppeltbrechende Nadeln aus, deren Zusammensetzung auch mit den Mengenverhältnissen der angewandten Stoffe schwankt und die nur bei Anwendung eines großen Überschusses von TeO_2 Tellur enthalten, das sie beim Umkristallisieren vollständig abgeben. Die Entdecker schreiben ihnen die Formeln zu:

$$5(Na_2TeO_3 \cdot 4H_2O) \cdot 2(Na_3VO_4 \cdot 16H_2O),$$
$$4(Na_2TeO_3 \cdot 4H_2O) \cdot 2(Na_3VO_4 \cdot 16H_2O),$$
$$3(Na_2TeO_3 \cdot 4H_2O) \cdot 2(Na_3VO_4 \cdot 16H_2O),$$
$$Na_2TeO_3 \cdot 4H_2O \cdot 6(Na_3VO_4 \cdot 16H_2O).$$

Wenn diese Stoffe, was unwahrscheinlich ist, überhaupt einheitliche Salze und nicht Gemische sind, so sind sie sicher nicht zu den Heteropolysalzen zu zählen, da sie aus stark alkalischen Lösungen sich abscheiden, in denen Heteropolyanionen überhaupt nicht bestehen können (s. S. 981).

Heteropolyselenate.

Die Selensäure bildet Doppelverbindungen mit anderen Salzen, deren schwach komplexe Anionen den typischen Heteropolyanionen jedenfalls nahe stehen. Ebenso wie bei den Heteropolysulfaten ist nicht festzustellen, ob

Selen oder das Zentralatom des anderen anionogenen Bestandteiles als Zentralatom des komplexen Anions zu betrachten ist. Es sind dargestellt außer den oben angeführten Selensäurejodaten[184]) (S. 1010):

Phosphorsäureselenate[184]), siehe Heteropolyphosphate S. 1032.

Arsensäureselenate[184]), siehe Heteropolyarsenate S. 1038.

Heteropolyselenite.

Die selenige Säure bildet Heteropolyverbindungen mit Molybdaten, Vanadaten und Uranaten, von denen die ersten beiden mehrfach untersucht sind, ohne daß diese Untersuchungen bisher abschließende Ergebnisse gezeitigt hätten.

Molybdänsäureselenite[185]). Aus Lösungen von seleniger Säure in Paramolybdatlösung oder durch vorsichtiges Ansäuern von alkalischen Lösungen von Seleniten und Molybdaten mit Essigsäure oder Salpetersäure werden bei einem molekularen Überschusse von Molybdänsäure zwei Verbindungsreihen erhalten, die in ihrer Zusammensetzung den Molybdänsäuresulfiten ganz entsprechen. Es wurden dargestellt:

$$2(NH_4)_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 3H_2O,$$
$$2K_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 2 \text{ u. } 5H_2O,$$
$$2Rb_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 2 \text{ u. } 5H_2O,$$
$$2BaO \cdot 2SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 7 \text{ u. } 10H_2O.$$

Das Ammoniumsalz ist unbeständig und geht bei langsamer Kristallisation aus der Lösung über in die Verbindung $3(NH_4)_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 5$ u. $6H_2O$, aus der durch Umsetzung erhalten wird $3BaO \cdot 2SeO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 10H_2O$.

Trotzdem alle diese Verbindungen kristallographisch wohl definiert sind, schwankt ihre Zusammensetzung, besonders der Gehalt an Basis, in ziemlich weiten Grenzen, meist nicht in rationalen Verhältnissen, abhängig von der Konzentration der Lösungen, so daß die Vermutung ausgesprochen wurde, daß Adsorption vorliege und die Salze selbst halbkolloide Eigenschaften hätten.

Noch stärker zeigt sich dies Verhalten bei gelben amorphen Verbindungen, die durch starkes Ansäuern mit Salpetersäure aus molybdänsäurereichen Selenitlösungen gefällt werden. Sie haben die Zusammensetzung:

$$1{,}5 \text{ bis } 2{,}5Me_2O \cdot 2SeO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O \quad (Me = K, NH_4).$$

Diese amorphen Niederschläge geben mit reinem Wasser kolloide Lösungen.

Aus Lösungen von Molybdaten und überschüssiger seleniger Säure kristallisieren unmittelbar oder nach Ansäuern mit Salpetersäure Verbindungen aus, die auf 1 MoO_3 ein oder mehr SeO_2 im komplexen Anion enthalten. Es sind beschrieben u. a.:

$$2{,}5(NH_4)_2O \cdot 6SeO_2 \cdot 6MoO_3 \cdot 9H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O \cdot 5SeO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 8H_2O,$$
$$2K_2O \cdot 4SeO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot 3H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O \cdot 7SeO_2 \cdot 6MoO_3 \cdot 8H_2O.$$

Auch hier schwankt die Zusammensetzung scheinbar abhängig von der Konzentration der Lösungen, aus denen diese kristallographisch einheitlichen Salze sich ausscheiden.

Vanadinsäureselenite[186]). Wird Vanadiumpentoxyd mit einer Lösung von seleniger Säure erhitzt, so entstehen rote, goldglänzende Kristallblättchen, die in Wasser nur wenig löslich, zuerst kolloide Lösungen geben und leicht

hydrolytisch zersetzt werden. Dieselbe Verbindung entsteht durch Reduktion einer Lösung von Vanadiumpentoxyd in Selensäure beim Erwärmen mit Salzsäure oder durch Zusatz von Säuren zu Lösungen von Alkalivanadinsäureseleniten. Sie ist die Vanadinsäureselenigesäure

$$3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O \cdot x\,aq.$$

Der Wassergehalt schwankt bei verschiedenen Präparaten, abgesehen von 4 Mol Konstitutionswasser, zwischen 2 und $10 H_2O$.

Es sind bisher im wesentlichen drei Reihen von Vanadinsäureseleniten beschrieben, deren Zusammensetzung teilweise trotz mehrfacher Untersuchung nicht sicher feststeht und selbst bei Wiederholung derselben Versuche innerhalb weiter Grenzen schwankt. Zur Darstellung aller Reihen wurden entweder Vanadatlösungen mit wechselnden Mengen seleniger Säure versetzt oder gemischte Lösungen von Vanadaten und Seleniten angesäuert. Die Zusammensetzung der Verbindungen hängt von den angewandten Mengenverhältnissen der Vanadinsäure und selenigen Säure ab. Aus neutralen oder alkalischen Lösungen werden die Verbindungen nicht erhalten.

1. Gelbe Alkalivanadinsäureselenite $Me_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SeO_2 \cdot xH_2O$. Dargestellt sind ein Ammonium- und ein Kaliumsalz, aus Lösungen, die einen großen Überschuß von SeO_2, etwa 20 g SeO_2 auf 2 g V_2O_5, enthalten.

2. Orangefarbige Alkalivanadinsäureselenite $Me_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot xH_2O$ und $1{,}5\,Me_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot xH_2O$. Dargestellt sind Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze aus Lösungen, die etwa 25 g SeO_2 auf 5 g V_2O_5 enthalten. Unter ganz ähnlichen Bedingungen werden bisweilen äußerlich gleiche, aber ganz anders zusammengesetzte Verbindungen erhalten, z. B.

$$2Na_2O \cdot 7V_2O_5 \cdot 12SeO_2 \cdot 45H_2O,$$
$$5K_2O \cdot 10V_2O_5 \cdot 26SeO_2 \cdot 43H_2O,$$
$$4K_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 21SeO_2 \cdot 37H_2O \text{ usw.}$$

3. Rote Alkalivanadinsäureselenite $4Me_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 5SeO_2 \cdot xH_2O$. Dargestellt sind Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Lithiumsalz aus Lösungen, die etwa 12 g SeO_2 auf 16 g V_2O_5 enthalten, sowie durch doppelte Umsetzung Silber-Ammoniumsalze.

Prandtl faßt die Vanadinsäureselenigesäure und die Reihe 2 und 3 als „Doppelverbindungen" der Hexavanadinsäure auf, und zwar

die Säure als	$H_4V_6O_{17} \cdot 4H_2SeO_3 \cdot xH_2O$,	
Reihe 2 als	$Me_3HV_6O_{17} \cdot 4SeO_2 \cdot xH_2O$	und
	$Me_2H_2V_6O_{17} \cdot 4SeO_2 \cdot xH_2O$,	
Reihe 3 als	$2Me_4V_6O_{17} \cdot 5H_2SeO_3 \cdot xH_2O$.	

Diese Formeln sind mit der Koordinationstheorie kaum in Einklang zu bringen. Rosenheim und Krause stellten sowohl für die freie Säure wie für ein gelbes Ammoniumsalz fest, daß die Zusammensetzung der Verbindungen mit der Konzentration der angewandten selenigen Säure gesetzmäßig wechselt. Es wurden gleiche Mengen V_2O_5 (1,5 g) und NH_4VO_3 (1,2 g) mit Selenigesäurelösungen verschiedener Konzentration gekocht und die Bodenkörper, die bei der Säure stets aus roten, goldglänzenden Blättchen, bei den Ammoniumsalzen aus gelben, mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestanden, untersucht; dabei wurden folgende Werte erhalten:

Vanadinsäureselenigesäure $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O \cdot xaq.$

Normalität der H_2SeO_3-Lösung:	1	1,5	1,67	2	3	3,33	3,5	4	5
Molekularverhältnis $\frac{SeO_2}{V_2O_5}$ im Bodenkörper:	1,38	1,48	1,48	1,55	1,66	1,71	1,76	1,79	1,84

Gelbes Ammoniumvanadinsäureselenit $3(NH_4)_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot 12SeO_2$ (annähernd).

Normalität der H_2SeO_3-Lösung:	1	2	3	4	5
Molekularverhältnis $\frac{SeO_2}{V_2O_5}$ im Bodenkörper:	1,44	1,51	1,57	1,58	1,65

Daraus wird gefolgert, daß möglicherweise Vanadinsäureselenite kolloide Eigenschaften haben und Bestandteile der Lösungen adsorbieren.

Uransäureselenite[187]). Durch Einwirkung von seleniger Säure auf Uranylsalzlösungen oder Alkaliuranate, sowie durch Umsetzung von Uranylsalzen mit Alkaliseleniten sind folgende kristallisierte Verbindungen dargestellt:

$UO_3 \cdot SeO_2$
$UO_3 \cdot SeO_2 \cdot 2H_2O$
$2UO_3 \cdot 3SeO_2 \cdot 7H_2O$
$3UO_3 \cdot 5SeO_2 \cdot 7H_2O$ oder $9H_2O$
$UO_3 \cdot 2SeO_2 \cdot H_2O$.
$(NH_4)_2O \cdot UO_3 \cdot 2SeO_2$
$K_2O \cdot UO_3 \cdot 2SeO_2$.

Heteropolysulfate.

Der sechswertige Schwefel bildet, soweit bisher bekannt, nicht das Zentralatom typischer Heteropolyanionen. Immerhin sind einige Doppelverbindungen dargestellt, in denen das SO_4-Anion mit anderen sauerstoffhaltigen Anionen schwach komplexe Anionen bilden. Über die Struktur dieser Anionen, die jedenfalls zu den Heteropolyanionen in nahen Beziehungen stehen, lassen sich bestimmtere Aussagen nicht machen. Es ist daher auch nicht zu entscheiden, ob z. B. in den Verbindungen der Alkalisulfate mit Alkalinitraten der Schwefel oder Stickstoff als Zentralatom des Anions anzusehen ist. Wegen der Analogie mit den Verbindungen der Sulfate mit Phosphaten oder Arsenaten, die systematisch jedenfalls als Heteropolyphosphate und -arsenate aufzufassen sind, werden sie unter Heteropolynitraten behandelt.

Salpetersäuresulfate[179]) siehe Heteropolynitrate S. 1040.

Phosphorsäuresulfate[179]) siehe Heteropolyphosphate S. 1032.

Arsensäuresulfate[179]) siehe Heteropolyarsenate S. 1038.

Mit größerer Wahrscheinlichkeit sind als Heteropolysulfate zu betrachten die Vanadinsäureschwefelsäure[180]) und ihre Salze. Es sind beschrieben zwei Säuren: $V_2O_5 \cdot 2SO_3$ als dunkelrote Kristallschuppen und $V_2O_5 \cdot 3H_2SO_4$ als zitronengelber Niederschlag. Beide Verbindungen werden aus Lösungen von V_2O_5 in Schwefelsäure erhalten. Aus Lösungen dieser Säuren in Alkalisulfatlösungen kristallisieren in bernsteingelben Kristallen die beiden Salze[181])

$K_2O \cdot 2SO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 6H_2O$ und
$(NH_4)_2O \cdot 2SO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$.

Heteropolysulfite.

Die schweflige Säure, die stark zur Bildung komplexer metallhaltiger Anionen neigt, bildet zwei Reihen von Heteropolyverbindungen, die Molybdänsäuresulfite und die Uransäuresulfite, deren Strukturformeln noch nicht endgültig aufgeklärt sind.

Molybdänsäuresulfite [182]). Durch Sättigung wässeriger Lösungen von Alkaliparamolybdaten mit Schwefeldioxyd erhält man die gut kristallisierenden Alkalisalze, durch Umsetzung ihrer Lösungen mit Erdalkalisalzen die in Wasser löslichen, ebenfalls gut kristallisierenden Erdalkaliverbindungen:

$2Na_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 8H_2O$, $2CaO \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 15H_2O$,
$2K_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot H_2O$, $2SrO \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 12H_2O$,
$2Rb_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot H_2O$, $2BaO \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 10H_2O$.
$2Cs_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot H_2O$,
$2(NH_4)_2O \cdot 2SO_2 \cdot 5MoO_3 \cdot 12H_2O$.

Das Ammoniumsalz scheidet sich aus konzentrierten Lösungen sofort in weißen Nadeln ab; läßt man verdünnte Lösungen langsam verdunsten, so erhält man feste Kristallkrusten der Zusammensetzung

$$3(NH_4)_2O \cdot 2SO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot 5H_2O.$$

Uransäuresulfite [183]). Durch Einwirkung von Schwefeldioxydlösungen auf Urantrioxydhydrat oder durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösungen von Uranylsalzen werden je nach Art und Dauer der Reaktion Uranylsulfite erhalten, deren Komplexität schon daraus hervorgeht, daß sie mit Alkalibisulfitlösungen gut charakterisierte Alkali-Uransäuresulfite bilden. Es wurden dargestellt:

$UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$, $R_2O \cdot 3SO_2 \cdot 2UO_3$,
$UO_3 \cdot SO_2 \cdot 2^3/_4 H_2O$, $R_2O \cdot 5SO_2 \cdot 4UO_3 \cdot xH_2O$,
$R_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3UO_3$,
$R_2O \cdot 2SO_2 \cdot UO_3$
($R = K$, Na, NH_4).

$UO_3 \cdot SO_2 \cdot 4H_2O$ enthält $^1/_2$ Mol Konstitutionswasser und wird deshalb als $O(UO_2)_2(SO_3H)_2 \cdot 7H_2O$ bezeichnet. Vom Standpunkt der Koordinationstheorie wird sich für diese Verbindungen wohl eine andere Strukturformel ergeben. Auch die für andere Verbindungen angenommenen Strukturformeln stehen mit der Koordinationstheorie noch nicht in Einklang.

Die sauerstoffhaltigen Anionen der **Elemente der sechsten Nebengruppe des periodischen Systems,** des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans sind, wie oben ausgeführt, nach den Anschauungen der Koordinationslehre in den Heteropolyanionen meist in zweiter Sphäre den Zentralatomen koordiniert. Demgemäß sind nach der hier befolgten Anordnung die Heteropolyverbindungen dieser Anionen bei den Verbindungen der betreffenden Zentralatome behandelt. Es gibt aber eine größere Anzahl von meist einfach zusammengesetzten Heteropolyreihen dieser Elemente, bei denen es sich nicht ohne weiteres entscheiden läßt, ob sie nicht zweckmäßiger selbst als Zentralatome der Heteropolyanionen aufzufassen sind; es sind dies ihre zahlreichen Verbindungen mit den Anionen organischer Säuren. Sie lassen sich keinesfalls ohne weiteres den Regeln der Koordinationslehre unterordnen; denn es ist nicht angängig, z. B. in den Heteropolyverbindungen der Oxalate oder Tartrate ein Kohlenstoffatom als „Zentralatom" des Heteropoly-

anions zu bezeichnen. Da diese Verbindungen in erster Linie durch die Molybdat-, Wolframatanionen usw. charakterisiert werden, so sollen sie hier als Heteropolymolybdate usw. behandelt werden.

In ihren Eigenschaften bilden diese Verbindungen Übergänge zwischen den eigentlichen Heteropolyreihen und den „komplexen Sauerstoffsalzen" (s. S. 977). Die Oxalsäuremolybdate z. B. stehen etwa den Chromialkalioxalaten $R_3[Cr(C_2O_4)_3]$ sehr nahe und unterscheiden sich eigentlich von ihnen systematisch nur dadurch, daß bei ihnen alle Bestandteile der komplexen Anionen an und für sich anionogen sind.

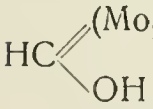
Die Tatsache der Komplexbildung der Anionen von Molybdänsäure, Wolframsäure usw. mit denen organischer Säuren ist in sehr zahlreichen Untersuchungen, wie oben ausgeführt (s. S. 999), aus den Änderungen des molekularen Leitvermögens[137, 138]) organischer Säuren, oder wo es sich um optisch aktive Verbindungen handelte, auch des optischen Drehungsvermögens ihrer Lösungen[151, 152]) gefolgert worden. Es zeigte sich, daß vor allem organische Oxysäuren komplexbildend sind, und zwar solche, bei denen wenigstens eine Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe benachbart ist, also aliphatische α-Oxysäuren, wie Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, und aromatische o-Oxysäuren, wie Salicylsäure. Ferner neigen Polycarbonsäuren, bei denen zwei Carboxylgruppen möglichst benachbart sind, wie Oxalsäure und o-Phtalsäure, zur Komplexbildung mit diesen Anionen, und ihnen schließen sich Polyphenole an, von denen besonders das Brenzkatechin[188]), dessen beide Hydroxylgruppen in Orthostellung sich befinden, mit Molybdänsäure gut charakterisierte Verbindungen bildet. Die Komplexbildung aller dieser Verbindungen mit Molybdänsäure und Wolframsäure äußert sich auch in deren Löslichkeitserhöhung in Wasser bei Gegenwart der organischen Säuren[189]).

Heteropolymolybdate.

Ameisensäuremolybdate[190]). Durch Ansäuern kalt gesättigter Lösungen von Ammonium- oder Kaliummolybdat mit Ameisensäure werden weiße feinkörnige Kristalle der beiden Verbindungen

$$(NH_4)_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot H_2CO_2 \cdot H_2O,$$
$$K_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot H_2CO_2 \cdot H_2O$$

erhalten. Durch Wasser werden sie unter Abscheidung der Ameisensäure zersetzt. Sie werden aufgefaßt als Derivate einer Orthoameisensäure



.

Oxalsäuremolybdate[191]). Aus Lösungen von 1 Mol MoO_3 und 1 Mol Oxalsäure erhält man bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure die kristallisierende, in Wasser lösliche Oxalsäure-Molybdänsäure

$$C_2O_3 \cdot MoO_3 \cdot 2 \text{ u. } 3\,H_2O.$$

Die Verbindung färbt sich am Tageslicht blau, die Färbung geht im Dunkeln zurück. Aus einer Lösung von 2 Mol $MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ und 1 Mol Oxalsäure wird durch Zusatz von $^1/_2$ Volumen konzentrierter Salpetersäure mikrokristallinisch die Säure $C_2O_3 \cdot 2\,MoO_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ ausgefällt. Durch Absättigung wässeriger Lösungen von Alkalioxalaten und Alkalihydrooxalaten mit Molybdäntrioxyd oder durch Zusatz von Oxalsäure zu Lösungen von Alkalimolybdaten werden drei Reihen von gut kristallisierten Salzen erhalten:

I. $R_2O \cdot MoO_3 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O$,
II. $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot xH_2O$, (R = K, Na, NH_4)
III. $R_2O \cdot 2MoO_3 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O$.

Durch doppelte Umsetzung dieser Salze oder durch Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf in Wasser suspendierte Erdalkali- und Metalloxalate werden auch Erdalkali- und Metallsalze dieser Reihen erhalten. Die Oxalsäuremolybdatanionen sind komplex, wie aus diesen Reaktionen, aus der Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens der Lösungen sowie der Überführungszahlen des Anions hervorgeht; jedoch werden sie in rein wässeriger Lösung hydrolytisch gespalten. Für die drei Verbindungsreihen werden die folgenden Strukturformeln angenommen:

I. $(C_2O_4)MoO(OR)_2$ II. $(C_2O_4)MoO{<}^{OH}_{OR}$ III. $\begin{matrix} CO_2—MoO_2—OR \\ | \\ CO_2—MoO_2—OR \end{matrix}$

Kristallographisch bestimmt ist die Säure $C_2O_3 \cdot MoO_3 \cdot 2H_2O$ und das Natriumammoniumsalz[192] $(C_2O_4)MoO_3NaNH_4 \cdot 2H_2O$.

Weinsäuremolybdate[193]. Die Bildung dieser Verbindungen ist, wie erwähnt, aus der Änderung des Leitvermögens und optischen Drehungsvermögens von Tartratlösungen bei Zusatz von Molybdatanionen gefolgert worden. Aus den Molekularverhältnissen der Komponenten bei den Höchstwerten dieser Änderungen ist auf die Zusammensetzung der entstehenden Heteropolyanionen geschlossen worden.

In festem Zustande dargestellt sind zwei Verbindungsreihen:

$R_2C_4H_4O_6 \cdot MoO_3 \cdot xH_2O$ (R = K, Na, Li, $^1/_2$ Mg),

aus sirupösen Lösungen von 1 Mol $R_2Mo_2O_7$ und 2 Mol $RHC_4H_4O_6$ als amorphe, in Wasser leicht lösliche, weiße Massen abgeschieden, sowie

$(NaH_5C_4O_6)_2 \cdot MoO_3 \cdot 3H_2O$,

aus konzentrierten Lösungen von MoO_3 in siedender Natriumhydrotartratlösung durch Alkohol als kristallinisches Pulver gefällt.

Ähnliche Heteropolymolybdate anderer α-Oxysäuren[194], wie der Äpfelsäure, Zitronensäure, Milchsäure usw., sind mehrfach dargestellt, aber noch nicht eingehend untersucht worden.

Sehr mannigfaltige, stark komplexe Heteropolyanionen bildet Molybdänsäure mit Salicylsäure, α-Oxynaphthoesäure[195], sowie mit Brenzkatechin[196]. Diese eingehend untersuchten Verbindungen sind gelb bis tiefrot gefärbt, ein Zeichen für die starke Komplexität der Anionen. Sie bilden ebenso wie andere Verbindungen der Molybdänsäure mit Salicylsäureestern, Acetylaceton[197] den Übergang zu den komplexen Sauerstoffsalzen und sind deshalb hier nur erwähnt.

Heteropolypermolybdate[198].

Durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Oxalsäuremolybdate entstehen tief gelb gefärbte, kristallisierte Oxalsäurepermolybdate. Es wurden zwei verschiedene Reihen dargestellt:

$R_2O \cdot MoO_4 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O$,
$R_2O \cdot 2MoO_4 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O$ (R = K, NH_4).

Ebenso entstehen durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu Lösungen von Weinsäuremolybdaten gelb gefärbte Weinsäurepermolybdate, die jedoch in fester Form nicht isoliert wurden.

Über die Struktur dieser Verbindungen ist bisher nichts bekannt, und es ist zu bedenken, daß auch die Struktur der Permolybdate noch nicht aufgeklärt ist, die möglicherweise der der Molybdänsäureaquate nahe steht (s. S. 978).

Heteropolymolybdänite[199]. Durch Einwirkung von Oxalsäure und Oxalaten auf Lösungen von $Mo_2O_5 \cdot 2SO_3$ entstehen Oxalsäuremolybdänite $R_2O \cdot Mo_2O_5 \cdot 2C_2O_3 \cdot xH_2O$ ($R = K$, NH_4, $^1/_2$ Ba). Die kristallisierten Hydrate sind tiefrot, die wasserfreien Salze gelb gefärbt.

Heteropolywolframate.

Die Wolframsäure ist etwas weniger reaktionsfähig gegen organische Säuren und Salze als die Molybdänsäure. Die dargestellten Verbindungen entsprechen vollständig den Molybdaten.

Oxalsäurewolframate[200]. Wolframtrioxyd löst sich in siedender wässeriger Oxalsäurelösung reichlich auf. Die Wolframsäure ist aus dieser Lösung nicht durch Säuren fällbar; die Lösung zeigt die Eigenschaften kolloider Wolframsäurelösungen. Eine freie Oxalsäurewolframsäure ist in fester Form nicht dargestellt.

Durch Absättigung von siedenden wässerigen Lösungen von Alkalioxalaten $R_2C_2O_4$ mit WO_3 oder durch Zusatz von 1 Mol $H_2C_2O_4$ zu den Lösungen von 1 Mol R_2WO_4 werden schwer lösliche, weiße Kristallpulver von Alkalioxalsäurewolframaten der Zusammensetzung

$$R_2O \cdot WO_3 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O \quad (R = K, Rb, NH_4, Na)$$

erhalten. Sämtliche Salze enthalten 1 Mol H_2O fest gebunden. Das Anion ist komplex, wie das Leitvermögen und die Überführungszahlen zeigen.

Weinsäurewolframate[193]. Wolframsäure verhält sich in bezug auf optisches Drehungsvermögen und Leitfähigkeit gegen Weinsäure- und Tartratlösungen ebenso wie Molybdänsäure. Dargestellt sind wie bei den Molybdaten zwei Verbindungsreihen mit den gleichen Eigenschaften wie dort:

$$R_2H_4C_4O_6 \cdot WO_3 \cdot xH_2O \quad (R = NH_4, K, Na)$$
$$(RH_5C_4O_6)_2 \cdot WO_3 \cdot xH_2O.$$

Ähnlich wie gegen Tartrate verhält sich Wolframsäure gegen Malate.

Heteropolyperwolframate[201]. Durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Lösungen von Wolframaten und Oxalsäure wurden die kristallisierten Oxalsäureperwolframate erhalten:

$$R_2O \cdot WO_4 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O \quad (R = Na, NH_4, {}^1/_2 Ca).$$

Heteropolywolframite[202]. Wässerige Lösungen von Alkaliwolframaten, mit Oxalsäure und Alkalioxalaten versetzt, werden mit Zinn reduziert, bis sie eine rote Farbe angenommen haben; nach Ausfällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff werden durch Alkohol als tiefrote Kristallpulver Oxalsäurewolframite gefällt:

$$R_2O \cdot W_2O_5 \cdot 2C_2O_3 \cdot xH_2O \quad (R = Na, K).$$

Heteropolyuranate. Die sehr zahlreichen Verbindungen, die das sechswertige Uran in den Uranylsalzen mit organischen Säuren und Salzen bildet, wie die Uranylacetate, Uranyloxalate, Uranyltartrate, entsprechen in ihren Eigenschaften vollständig den oben angeführten Heteropolymolybdaten und -wolframaten. Sie können also als Heteropolyuranate bezeichnet werden;

doch werden sie meist als „komplexe Sauerstoffsalze" den Uranylsalzen angereiht (s. S. 955).

Heteropolyverbindungen von Zentralatomen aus der fünften Gruppe des Periodischen Systems.

Die Heteropolyverbindungen des fünfwertigen Phosphors und Arsens gehören zu den beständigsten und charakteristischesten Vertretern dieser Stoffe; es sind besonders bei den Heteropolyphosphaten die mannigfachsten Verbindungsreihen bekannt, deren Übergänge ineinander Aufschlüsse über die Struktur der Heteropolyverbindungen geben.

Heteropolyphosphate.

Der fünfwertige Phosphor der Phosphorsäure bildet das Zentralatom sehr beständiger Heteropolyanionen mit allen hier in Betracht kommenden anionogenen Radikalen, den Molybdat-, Wolframat- und Vanadatanionen, und zwar nicht nur mit jeweils einer, sondern z. B. in den Molybdänsäure-Vanadinsäurephosphaten oder Wolframsäure-Vanadinsäurephosphaten mit zwei verschiedenen Anionenarten. Auch andere Anionen, z. B. das Uranat-, Chromat-, Sulfat-, Selenatanion usw. bilden ähnliche, zum Teil schwächer komplexe Heteropolyphosphate.

Molybdänsäurephosphate[203]. Die Molybdänsäure bildet mit der Phosphorsäure zahlreiche verschiedene Reihen, die schon nach ihren äußeren Eigenschaften in zwei Hauptgruppen zerfallen. Die molybdänsäurereichsten Anionen haben eine tiefgelbe Eigenfärbung, die sie den Salzen mitteilen, falls die Färbung des Kations sie nicht beeinflußt; die molybdänsäureärmeren sind farblos. Jene sind wesentlich stärker komplex als diese. Nach den aus der Koordinationstheorie gezogenen Folgerungen wird angenommen, daß die gelben Verbindungsreihen, Derivate des Anions $[PO_6]^{VII}$, in zweiter Sphäre Dimolybdatanionen $(Mo_2O_7)^{II}$, die farblosen Reihen, Derivate des Anions $[PO_4]^{III}$, Molybdatanionen $(MoO_4)^{II}$ enthalten (s. S. 985).

12-Molybdänsäurephosphate (gesättigte Grenzreihe).

Diese Verbindungen gehören zu den am längsten bekannten Heteropolysalzen[11, 15–20]. Sie gewannen besondere Bedeutung durch die Verwendbarkeit des dreibasischen Ammoniumsalzes zum Nachweis und zur Bestimmung der Phosphorsäure. Trotz ungewöhnlich zahlreicher Untersuchungen dieses Salzes aus analytischen Gründen ist seine Zusammensetzung, besonders sein Gehalt an Ammoniak auch heute noch nicht endgültig festgestellt[203]. Dasselbe gilt für eine ganze Reihe anderer Salze, bei denen die Angaben über den Gehalt an Basis in ziemlich weiten Grenzen schwanken.

Die Salze dieser Reihe werden erhalten, indem entweder eine siedende wässerige Lösung von Alkaliphosphaten mit MoO_3 abgesättigt oder eine Lösung von Alkalimolybdaten mit geringen Mengen Phosphorsäure versetzt wird oder endlich eine Lösung geringer Mengen Phosphate und eines starken Überschusses von Molybdaten mit Mineralsäuren, besonders mit Salpetersäure stark angesäuert wird. Es scheiden sich hierbei die sehr wenig löslichen, tiefgelben, mikrokristallinischen Salze des Ammoniums und Kaliums aus, während das leicht lösliche Natriumsalz in gelben, leicht verwitternden

Rhomboedern aus konzentrierten Lösungen kristallisiert. Die Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel

$$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot xaq \ (R = Na, K, NH_4),$$

wobei aber, wie erwähnt, nach den bisherigen Analysen der Gehalt an Basis zwischen $2R_2O$ und $3R_2O$ schwankt. Sicher festgestellt ist die Zusammensetzung des tiefgelben Guanidiniumsalzes, erhalten durch Zusatz von Guanidiniumcarbonatlösung zu freier 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure:

$$3(CN_3H_6)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 24H_2O$$

und des Bariumsalzes

$$3BaO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot xH_2O,$$

das aus den Lösungen der freien Säure bei Zusatz von $BaCl_2$ in gelben Oktaedern auskristallisiert (Kehrmann). Ferner sind durch Sieden von wässerigen Suspensionen der Metallphosphate mit MoO_3 erhalten worden (Arnfeld) die gut kristallisierenden Salze[204]:

$$3CoO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 60H_2O,$$
$$3NiO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 60H_2O,$$
$$3MnO \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 60H_2O,$$
$$Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3 \cdot 58H_2O.$$

In vielen älteren Untersuchungen sind für Verbindungen, die offenbar mit diesen Salzen vollständig identisch sind, andere Formeln wie

$xR_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot yH_2O$ oder $xR_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20MoO_3 \cdot yH_2O$

angegeben[204]; sie dürften durch die neueren Angaben als erledigt betrachtet werden. Sehr zweifelhaft erscheinen die Angaben über die Zusammensetzung gelber, schwer löslicher Rubidium- und Cäsiummolybdänsäurephosphate (Ephraim und Herschfinkel[203]), die ihren Eigenschaften nach sicherlich in diese Verbindungsreihe gehören: $7Rb_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot 12H_2O$ und $3Rb_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20MoO_3 \cdot 12H_2O$ sowie $2Cs_2O \cdot P_2O_5 \cdot 14MoO_3 \cdot 3H_2O$.

Die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens des dreibasischen Natriumsalzes dieser Reihe $Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 19H_2O$ bei 25° zeigt, daß ein saures Salz vorliegt:

v:	32	64	128	256	512	1024	$l/_3$ Mol
λ_1:	244,2	270,4	298	321,8	344,2	370,8	rez. Ohm (Miolati[203]) $\Delta_{1024-32} = 126{,}6$
λ_2:	250	275,2	301,4	325,2	350,6	380,0	„ (Rosenheim und Pinsker[203]) $\Delta_{1024-32} = 130{,}0$.

Durch Zusatz von $^7/_2$ Mol Guanidiumcarbonat zu 1 Mol der freien 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure (s. unten) wird das hellgelbe, wenig lösliche, mikrokristallinische, siebenbasische Guanidiniumsalz

$$(CN_3H_6)_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O,$$

ein Neutralsalz dieser Reihe, erhalten, mit folgendem äquivalenten Leitvermögen bei 25° (Rosenheim und Pinsker[203]):

v:	32	64	128	256	512	1024	$l/_7$ Mol
λ:	73,0	83,0	95,0	106,2	120,5	145,2	rez. Ohm $\Delta_{1024-32} = 72{,}2$.

Hierher gehört auch sehr wahrscheinlich das siebenbasische Silbersalz, das aus Lösungen der 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure bei Zusatz von $AgNO_3$ in mikrokristallinischen, gelben Tafeln sich ausscheidet[205], sowie das Mercurosalz, das durch Fällung mit Mercuronitrat entsteht[206].

Die freie 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure wird entweder durch Zersetzung des Ammoniumsalzes mit kochendem Königswasser und wiederholtes Umkristallisieren aus salpetersäurehaltigem Wasser oder durch Ausschütteln einer mit MoO_3 abgesättigten Lösung von Phosphorsäure oder eines Phosphates mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Äther nach Drechsel (s. S. 997) erhalten. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich und kristallisiert als $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ in tiefgelben Kubooktaedern. Dieses 28-Hydrat beginnt bei 78° zu schmelzen und gibt bei 98° eine klare Schmelze, aus der bei etwa 90° sich in undeutlichen kleinen Kristallen das 12-Hydrat $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 12H_2O$ ausscheidet. Aus konzentrierter Salpetersäure (von der Dichte 1,4) kristallisiert dagegen in rhombischen kleinen Tafeln das 22-Hydrat $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$. Die anderen in der älteren Literatur angegebenen Hydrate, ein 27-, 27,5-, 28,5-Hydrat sowie die verschiedenen 10-Molybdänsäure-Phosphorsäurehydrate $P_2O_5 \cdot 20MoO_3 \cdot 24$, 41, 51, $52H_2O$ sind sehr wahrscheinlich teils mit diesen Hydraten identisch, teils Gemische dieser Säure mit der weiter unten beschriebenen 9-Molybdänsäure-Phosphorsäure, da sie sich in ihren Eigenschaften nicht von ihnen unterscheiden.

Die Neutralisationskurven der wässerigen Lösungen der Säure mit Natriumhydroxydlösung beweisen, daß diese mindestens sechsbasisch ist (Miolati[203]), Jaenicke[203]).

Das äquivalente Leitvermögen von $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ bei 25° beträgt (Jaenicke[203]):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/_7$ Mol
λ:	190,6	211,3	229,1	311,4	248,5	258,1 rez. Ohm

$$\Delta_{1024-32} = 67{,}5.$$

Die Wasserstoffionenkonzentration (Rosenheim und Brauer[146])) einer 0,005 n-Lösung der Säure ist $[H^{\cdot}] = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$.

Die Existenz von 11-Molybdänsäurephosphaten und 10-Molybdänsäurephosphaten ist, trotzdem sich zahlreiche Angaben über solche Verbindungen in der älteren Literatur finden, nicht nachgewiesen. Sämtliche mit derartigen Formeln belegte Verbindungen sind in ihren Eigenschaften und auch in ihrer Darstellungsweise identisch mit den 12-Molybdänsäurephosphaten und, wie oben erwähnt, wahrscheinlich analytisch irrtümlich definiert.

9-Molybdänsäurephosphate[207]) (Luteophosphormolybdate).

Wird eine durch Zersetzung des Ammonium-12-Molybdänsäurephosphates mit Königswasser erhaltene Lösung der freien Säure durch Bariumchlorid gefällt, so bleibt nach Abscheidung des oben angeführten Barium-12-Molybdänsäurephosphates die Lauge gelb und gibt nach Entfernung des überschüssigen Bariums mit Ammoniumchlorid nicht mehr das schwer lösliche Ammonium-12-Molybdänsäurephosphat, sondern das leicht lösliche, in orangeroten Prismen kristallisierende $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot 14H_2O$ (Kehrmann[207])). Es ist also eine hydrolytische Abspaltung von Mo_2O_7-Radikalen aus dem $[P(Mo_2O_7)_6]$-Anion eingetreten.

Diese Hydrolyse läßt sich an wässerigen Lösungen der freien 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure beobachten, die bei längerem, wochenlangem Stehen die Fällbarkeit durch Ammoniumchlorid allmählich verlieren und sich schließlich vollständig in die 9-Molybdänsäurephosphorsäure verwandeln; sie wird beschleunigt durch den Zusatz geringer Mengen von Phosphorsäure zu den

Lösungen. Sie erklärt die Beobachtung, daß die Leitfähigkeitsänderung einer Phosphorsäurelösung durch Zusatz von Molybdänsäurelösung eine Unstetigkeit bei dem Molekularverhältnis $P_2O_5 : 20\,MoO_3$ aufweist (Rosenheim und Bertheim, Miolati[141, 142]), da diese Lösungen ein Gemisch von 12-Molybdänsäurephosphat- und 9-Molybdänsäurephosphatanionen enthalten.

Zur Darstellung der 9-Molybdänsäurephosphate kann entweder eine 12-Molybdänsäure-Phosphorsäurelösung, wie oben erwähnt, hydrolysiert werden, bis sie mit Ammonium- oder Kaliumchloridlösung keine Fällung mehr gibt, und dann mit Alkalichloriden oder -hydroxyden versetzt werden, oder es werden die Lösungen der Trialkaliphosphate in der Siedehitze mit 9 Mol MoO_3 versetzt. Die gelben eingeengten Lösungen geben große, prismatische, orangerote Kristalle der leicht löslichen Alkalisalze:

$$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot xH_2O \quad (R = NH_4,\ K,\ Na,\ Li).$$

Durch doppelte Umsetzung werden hieraus die Salze anderer Basen gewonnen. Aus den Mutterlaugen der oben angeführten Metall-12-Molybdänsäurephosphate, die durch Kochen von wässerigen Suspensionen von Metallphosphaten mit Molybdäntrioxyd erhalten wurden (Arnfeld), kristallisieren die Verbindungen

$$3R^{II}O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot 38H_2O \quad (R^{II} = Ni,\ Co,\ Mn).$$

Für die Struktur des 9-Molybdänsäurephosphatanions ergeben sich nach den oben ausgeführten Folgerungen aus der Koordinationstheorie (s. S. 990) die folgenden Möglichkeiten:

I. $\left[OP(Mo_2O_7)_4 \quad (Mo_2O_7)_4PO\right]^{XII}$ (verbunden durch Mo_2O_7)

II. $\left[HOP(Mo_2O_7)_4 \quad (Mo_2O_7)_4POH\right]^{X}$ (verbunden durch Mo_2O_7)

III. $^{VI}\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4P\\(HO)_2\end{matrix}\right] - Mo_2O_7 - \left[\begin{matrix}P(Mo_2O_7)_4\\(OH)_2\end{matrix}\right]^{VI}$

Das komplexe Anion wäre nach Formel I und III 12-basisch bzw. auf ein zentrales Phosphoratom bezogen, 6-basisch, nach Formel II 10- bzw. 5-basisch. Jedenfalls müssen die angeführten Verbindungen als sauere Salze betrachtet werden, und dies wird bestätigt durch die Werte des äquivalenten Leitvermögens des Natriumsalzes $3Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot 31H_2O = Na_6H_6[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 28H_2O$ bei 25°:

v:	32	64	128	256	512	1024 l/1/6 Mol
λ:	130,0	147,4	165,9	186,0	210,5	241,4 rez. Ohm

$$\Delta_{1024-32} = 111{,}4.$$

Ein neutrales 12-basisches Guanidiniumsalz wird durch Umsetzung einer mit 6 Mol NaOH versetzten Lösung dieses Natriumsalzes mit Guanidiniumchlorid in gelblichen Nadeln erhalten: $(CN_3H_6)_{12}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 30H_2O$ (Rosenheim und Traube[207]). Außerdem ist ein 12-basisches farbloses Rubidiumsalz $Rb_{12}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 10H_2O$ (Ephraim und Herschfinkel[207]) beschrieben, während bei Umsetzung mit Silbernitrat scheinbar 1 Mo_2O_7-Radikal abgespalten wird: $Ag_{12}[P_2O_3(Mo_2O_7)_8]$.

Die gelben, sauren, sechsbasischen Alkalisalze erleiden sowohl in trockenem Zustand wie beim Stehen unter der Mutterlauge eine Umwandlung in farblose Verbindungen, die reversibel zu sein scheint. Ob eine Tautomerie vorliegt oder nur die Bildung verschiedener Hydrate, ist noch zu entscheiden (Rosenheim und Traube[207]).

Die freie 9-Molybdänsäurephosphorsäure[104]) erhält man entweder durch Hydrolyse einer 12-Molybdänsäure-Phosphorsäurelösung durch längeres Stehen oder indem man eine mit 9 Mol MoO_3 abgesättigte Lösung des Natriumphosphates nach Drechsel mit Salzsäure und Äther ausschüttelt. Es kristallisiert aus der syrupösen Lösung bei Zimmertemperatur ein Hydrat in großen hygroskopischen, orangeroten Prismen, die sich unter der Lauge bei etwa 0^0 in gelbe Kristalle eines zweiten Hydrates umwandeln. Die Angaben über die Zusammensetzung des orangeroten Hydrates schwanken zwischen $H_{12}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 24$ und $30H_2O$; der erste Befund ist der wahrscheinlichere. Das gelbe Hydrat ist $H_{19}[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 34H_2O$. Das äquivalente Leitvermögen der Säure bei 25^0 (vgl. S. 999) beträgt (Rosenheim und Traube[104])):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/^1/_{12}$ Mol
λ:	197,9	210,0	218,0	226,6	236,9	248,8 rez. Ohm.

Die Neutralisationskurve ergibt, daß die Säure sicher höher als sechsbasisch ist.

17-Molybdänsäure-2-phosphate[208]). Durch vorsichtige Hydrolyse der Lösungen der 9-Molybdänsäurephosphate werden diese sehr unbeständigen Verbindungen erhalten. Wird eine gesättigte kalte Lösung von $K_6H_6[P_2O_2(Mo_2O_7)_9] \cdot 11H_2O$ vorsichtig mit Kaliumhydrocarbonatlösung versetzt (Kehrmann[208])), so scheidet sich in hellgelben Schuppen das Kaliumsalz $5K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17MoO_3 \cdot 26H_2O$ aus. Das Salz ist nicht umkristallisierbar. Nach der Koordinationstheorie ergibt sich für das komplexe Anion eine komplizierte Strukturformel, bestehend aus vier „Kernen" mit Brückenbindungen (Rosenheim und Traube[208])): $[P_4O_4(Mo_2O_7)_{17}]^{XXII}$. Durch Einwirkung von Ammoniumhydrocarbonatlösung bzw. Natriumhydrocarbonatlösung auf die Lösungen des Ammonium- bzw. Natrium-9-Molybdänsäurephosphates und durch doppelte Umsetzungen wurden noch die kristallisierten Salze:

$$(NH_4)_{16}H_6X \cdot 33H_2O, \quad K_{16}Na_6X \cdot 36H_2O,$$
$$(CN_3H_6)_{22}X \cdot 40H_2O, \quad Ag_{22}X \cdot 40H_2O \quad (X = [P_4O_4(Mo_2O_7)_{17}])$$

dargestellt.

Weiße Molybdänsäurephosphate[209]). Durch Einwirkung stärkerer Hydroxylionenkonzentration, z. B. von Ammoniaklösungen, werden die komplexen Anionen der gelben Molybdänsäurephosphate weiter hydrolytisch gespalten, und es entstehen farblose Lösungen, aus denen weiße, molybdänsäureärmere Molybdänsäurephosphate meistens in gut kristallisierter Form sich abscheiden. Dieselben Verbindungsreihen werden erhalten, wenn entweder Alkaliphosphate oder Alkalimolybdate in geeigneten Mengenverhältnissen gemischt werden oder in Lösungen von Alkaliphosphaten berechnete Mengen von Molybdäntrioxyd gelöst werden (Friedheim[209])). Metall-Alkalidoppelsalze werden durch Umsetzung der Alkalisalze mit Metallchloriden, reine Metallsalze durch Kochen von Suspensionen berechneter Mengen der Metallphosphate mit Molybdäntrioxyd bis zur Auflösung erhalten (Arnfeld[209])). Es sind zunächst drei Verbindungsreihen erhalten, die offenbar Salze desselben Anions sind:

$$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$$
$$5R_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 10MoO_3 \cdot xH_2O$$
$$2R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$$
$$(R = NH_4, K, Na, Li; \; R_2 = Ni, Co, Mn).$$

Nach den Anschauungen der Koordinationstheorie leitet sich das diesen drei Reihen gemeinsame Anion (entsprechend $P_2O_5 \cdot 5MoO_3$) wahrscheinlich von dem Phosphatanion $[PO_4]^{III}$ ab, enthält in zweiter Sphäre MoO_4-Radikal und ist zweikernig folgendermaßen konstituiert (Miolati[209]):

$$^{IV}\left[\begin{matrix}(MoO_4)_2P\\O_2\end{matrix}\right] - MoO_4 - \left[\begin{matrix}P(MoO_4)_2\\O_2\end{matrix}\right]^{IV}$$

Das Anion $\left[\begin{matrix}P_2(MoO_4)_5\\O_4\end{matrix}\right]^{VIII}$ wäre mithin achtbasisch, und die angeführten drei Salzreihen:

$$R_6H_2[P_2O_4(MoO_4)_5] \cdot xH_2O$$
$$R_5H_3[P_2O_4(MoO_4)_5] \cdot xH_2O$$
$$R_4H_4[P_2O_4(MoO_4)_5] \cdot xH_2O$$

wären als saure Salze aufzufassen. Der experimentelle Beweis dieser Annahme ist noch zu erbringen. Die freie Säure dieser Reihe ist nicht darstellbar; vielmehr entstehen bei der Behandlung der Salze mit Mineralsäuren entweder 9-Molybdänsäure- oder 12-Molybdänsäurephosphorsäure.

Aus Lösungen molekularer Mengen von Molybdäntrioxyd in wässerigen Lösungen von Alkalidihydrophosphaten und Dialkalimonohydrophosphaten werden undeutlich kristallisierte weiße Verbindungen erhalten, die noch einfacher zusammengesetzte Molybdänsäurephosphatanionen enthalten (Friedheim[209]), z. B. die Salze:

$$K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2MoO_3 \cdot 13H_2O,$$
$$2K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot 8H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot 5H_2O,$$

die die Anionen $[PO_3(MoO_4)]^{III}$ bzw. $[PO_2(MoO_4)_2]^{III}$ enthalten könnten.

Die sichere Feststellung, daß hier wirklich chemische Verbindungen und nicht etwa Gemische vorliegen, ist nach den bisherigen Angaben noch nicht gemacht. Dasselbe gilt für eine Reihe anderer, in der älteren Literatur beschriebener Stoffe.

Wolframsäurephosphate. Die Anionen der wolframsäurereichen Wolframsäurephosphate sind stärker komplex als die entsprechenden Molybdänsäureverbindungen. Es lassen sich daher hier durch stufenweisen hydrolytischen Abbau des Anions der gesättigten Grenzreihe, der 12-Wolframsäurephosphate, zahlreichere wohlcharakterisierte Verbindungsreihen darstellen als dort, die in der zweiten Sphäre des komplexen Anions wohl sämtlich W_2O_7-Radikale enthalten; diese Reihen zeigen das Verhalten der Metawolframate — durch Mineralsäuren wird kein WO_3 ausgefällt — und sind Analoga der gelben Molybdänsäurephosphatreihen.

Die wolframsäureärmeren Reihen, die den weißen Molybdänsäurephosphaten entsprechen und bei denen man in der zweiten Sphäre des komplexen Anions WO_4-Radikale anzunehmen hat, sind dagegen bisher noch weniger genau untersucht, und es erscheint unsicher, ob überhaupt solche existieren.

12-Wolframsäurephosphate (gesättigte Grenzreihe[210]).

Die Alkalisalze dieser Reihe erhält man entweder durch Zugabe berechneter Mengen von Hydroxyden oder Carbonaten zu der Lösung der freien Säure oder durch Ansäuern einer gemischten Lösung von Alkaliwolframaten und geringen Mengen von Alkaliphosphaten mit Mineralsäuren, besonders Salzsäure, oder durch Absättigung einer siedenden Lösung von Alkaliphos-

phaten mit Wolframtrioxyd. Die erhaltenen Salze entsprechen der allgemeinen Formel

$$3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O \ (R = NH_4, K, Na, CN_3H_6),$$

doch sind auch noch stärker saure Verbindungen, die nur $1R_2O$ oder $2R_2O$ enthalten, bekannt (Sprenger[210]). Das Kalium-, Ammonium- und Guanidiniumsalz sind fast unlösliche, weiße Kristallpulver, die Natriumsalze sind leicht löslich und gut kristallisiert. Das dreibasische Salz kommt in zwei Hydraten, bei gewöhnlicher Temperatur als triklines 13-Hydrat[211])

$$Na_3H_4[P(W_2O_7)_6] \cdot 13H_2O,$$

bei niedriger Temperatur als reguläres 19-Hydrat vor (Sobolew[210]).

Daß diese Verbindungen sämtlich saure Salze sind, ergibt sich aus dem äquivalenten Leitvermögen der Lösungen des Natriumsalzes. Durch Zusatz von $3^1/_2$ Mol Guanidiniumcarbonat zu einer Lösung von 1 Mol der freien Säure erhält man in sehr schwer löslichen prismatischen Kristallen das siebenbasische Neutralsalz $(CN_3H_6)_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 12H_2O$ (Jaenicke[210]). Sein äquivalentes Leitvermögen beträgt bei 25^0:

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/^1/_7$ Mol
λ:	96,0	109,1	122,9	135,6	146,3	162,4 rez. Ohm

$$\Delta_{1024-32} = 66{,}4.$$

Beschrieben sind ferner noch ein-, zwei- und dreibasische Barium-, Silber- und Kupfersalze.

Die freie 12-Wolframsäure-Phosphorsäure ist sehr beständig; sie läßt sich daher aus den Salzen bequem darstellen. Am einfachsten zu gewinnen ist sie nach dem Verfahren von Drechsel, indem eine Lösung von 500 g $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ und 250 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ in 800 ccm Wasser mit 750 ccm Salzsäure von der Dichte 1,12 bis zur Kristallisation eingeengt und mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach dem Verdampfen des Äthers und Umkristallisieren aus Wasser wird in großen Oktaedern das 28-Hydrat $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ erhalten. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur und schon von 0^0 an metastabil und wandelt sich ziemlich schnell in das 22-Hydrat $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ um; es kristallisiert in Rhomboedern, beginnt bei 89^0 zu schmelzen und gibt bei 94^0 eine klare Schmelze. Aus schwach salpetersaurer Lösung wird es in größeren Kristallen erhalten. Die Umwandlung des 28-Hydrates bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Zusatz von 1 Proz. des stabilen 28-Hydrates der 12-Molybdänsäure-Phosphorsäure zu der 12-Wolframsäurephosphorsäure verhindert. Fällt man Lösungen der Säure mit konzentrierter Salpetersäure, so scheiden sich kleine Prismen eines 19-Hydrates $H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 19H_2O$ ab (Sobolew, Copaux, Jaenicke[210]).

Die 12-Wolframsäure-Phosphorsäure ist außerordentlich löslich in Wasser und ergibt Lösungen von großer Dichte. Die Neutralisationskurve der Lösungen mit Natriumhydroxyd beweist, daß die Säure mindestens sechsbasisch ist. Ihr äquivalentes Leitvermögen bei 25^0 beträgt (Rosenheim und Jaenicke[210]):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/^1/_7$ Mol
λ:	168,9	181,0	198,4	220,3	249,3	274,5 rez. Ohm.

Die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,005 n-Lösung ist $[H^{\cdot}] = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$ (Brauer[211]).

Die 12-Wolframsäurephosphate sind in älteren Untersuchungen (Gibbs, Rammelsberg) vielfach mit den Formeln $yR_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20WO_3 \cdot xH_2O$ belegt.

11-Wolframsäurephosphate[211]) werden durch vorsichtige Hydrolyse der 12-Wolframsäurephosphate dargestellt. Wird eine 30proz. Lösung der 12-Wolframsäure-Phosphorsäure bei etwa 80° mit $BaCO_3$ versetzt, bis eine schwache Trübung verbleibt, so kristallisieren aus der eingeengten Lösung weiße Doppelpyramiden der Verbindung $7BaO \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot 54H_2O$, die aus schwach essigsaurer Lösung unzersetzt umkristallisierbar ist. Ebenso wird durch Zusatz von K_2CO_3 zu einer Suspension von $K_3H_4[P(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ in Wasser bis zur Lösung des Salzes die Verbindung $7K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot 3H_2O$ erhalten. Diese ist in Wasser löslich und kristallisiert in Pyramiden. Das Natriumsalz $7Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot 33H_2O$ ist sehr leicht löslich und kristallisiert aus der durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Natriumsulfat erhaltenen Lösung in verwachsenen Nadeln. Durch Zusatz von Metallsalzlösungen werden gut kristallisierende Metall-Kalium- und Metall-Bariumdoppelsalze gewonnen.

Die Lösungen dieser siebenbasischen Salze reagieren neutral gegen Lackmus; saure Salze sowie die freie Säure dieser Reihe sind durch Zusatz von Mineralsäuren nicht darstellbar; es tritt dabei Spaltung in 21-Wolframsäure-2-phosphate und 12-Wolframsäurephosphate und die Bildung sehr geringer Mengen 9-Wolframsäurephosphate ein. Das 12-Wolframsäurephosphat ist durch Ausfällung des unlöslichen Ammoniumsalzes, das 9-Wolframsäurephosphat durch die Gelbfärbung der Lösung nachweisbar. Nach der Entstehung aus den 12-Wolframsäurephosphaten durch hydrolytische Abspaltung eines W_2O_7-Radikales wird die Struktur dieser Verbindungen sachgemäß ausgedrückt durch die Formel

$$R_7[(W_2O_7)_5(OH)P] — W_2O_7 — [P(OH)(W_2O_7)_5]R_7 \cdot xH_2O.$$

Eine Reihe von Salzen $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot xH_2O$ sind angeblich aus Mischungen von Alkaliwolframaten und Alkaliphosphaten durch Zusatz von Salzsäure erhalten worden (Gibbs[211])). Sie scheinen zu diesen Verbindungen nicht in Beziehung zu stehen, sondern nach Darstellungsweise und Reaktionen 12-Wolframsäurephosphate zu sein, die ungenau analysiert sind.

21-Wolframsäure-2-phosphate[212]). Das Kaliumsalz dieser Verbindungsreihe $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot 31H_2O$ wurde in bergkristallähnlichen, löslichen, weißen Prismen erhalten (Kehrmann[212])), indem eine siedende wässerige Lösung des Kalium-11-Wolframsäurephosphates mit Salzsäure angesäuert und die von dem ausgefallenen unlöslichen Kalium-12-Wolframsäurephosphat abfiltrierte Lösung eingeengt wurde. Durch Umsetzung der Lösung des Kaliumsalzes mit Ammoniumchlorid oder Silbernitrat erhält man die entsprechenden Salze des Ammoniums und Silbers. Die Alkalisalze können auch durch direkten Zusatz von Kalium- oder Ammoniumchlorid zu einer wässerigen Lösung der freien Säure dargestellt werden (Jaenicke[212])).

Die freie Säure wird dargestellt, indem man das Ammoniumsalz mit Königswasser zersetzt und die zur Trockene eingedampfte Masse aus Wasser umkristallisiert (Kehrmann[212])), oder indem man die nach Zersetzung des Kalium-11-Wolframsäurephosphates erhaltene Lauge mit Äther und Säure nach Drechsel ausschüttelt, oder indem man aus dem Barium-11-Wolframsäurephosphat das Barium mit Schwefelsäure entfernt. Durch Eindampfen der hierbei erhaltenen Lösung erhält man zunächst 12-Wolframsäurephosphorsäure, dann aus der Mutterlauge in hexagonalen Prismen die 21-Wolframsäure-2-Phosphorsäure $3H_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot 55H_2O$. Die Säure ist sehr leicht in

Wasser löslich. Die Wasserstoffionenkonzentration (Brauer[212]) einer 0,005 n-Lösung ist $[H^{\cdot}] = 7{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Über die Strukturformeln dieser Verbindungsreihe läßt sich nichts Bestimmtes aussagen. Höchstwahrscheinlich ist die Säure mehr als sechsbasisch und enthalten die bisher dargestellten sechsbasischen Salze noch Wasserstoffionen. Dafür sprechen folgende Werte des äquivalenten Leitvermögens (Brauer) des Kaliumsalzes $3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 21WO_3 \cdot 31H_2O$ bei 25°:

v:	32	64	128	256	512	1024 l/1/6 Mol
λ:	166,8	184,2	202,2	226,3	254,1	285,2 rez. Ohm, $\Delta = 118{,}4$.

Es gelang jedoch nicht, Neutralsalze dieser Reihe darzustellen; bei Versuchen, solche durch Zusatz von Basen zu erhalten, tritt Spaltung des komplexen Anions ein.

Die Existenz der in der älteren Literatur mehrfach beschriebenen 10-Wolframsäurephosphate[213]) $R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 20WO_3 \cdot xH_2O$ ist außerordentlich zweifelhaft. Nach Darstellungsweise und Eigenschaften erscheinen sie identisch mit den 12-Wolframsäurephosphaten, und ihre Formulierung beruht auf ungenauen analytischen Methoden.

9-Wolframsäurephosphate[214]) (Luteophosphorwolframate). Die Verbindungen dieser Reihe entstehen in sehr geringer Menge bei der Spaltung der siebenbasischen 11-Wolframsäurephosphate durch Säuren; jedoch nicht bei der Behandlung dieser und anderer wolframsäurereicherer Verbindungen mit Alkali. Dagegen entstehen sie stets, wenn die wolframsäurereicheren Verbindungen mit einem Überschuß von Phosphorsäure behandelt werden, da offenbar das dem Molekularverhältnis $R_2O_5 : 18MO_3$ (R = P, As; M = Mo, W) entsprechende Gleichgewicht sich stets einstellt, wenn in einer Lösung ein Überschuß der Säure R_2O_5 neben der Säure MO_3 vorhanden ist. Das 9-Wolframsäurephosphatanion ist beständiger als das entsprechende molybdänsäurehaltige Anion (Kehrmann[214])).

Zur Darstellung der Salze wird eine konzentrierte Lösung von 2 Gewichtsteilen Natriumwolframat ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) mit 3 Gewichtsteilen sirupöser Phosphorsäure und 1 Gewichtsteil Wasser so lange gekocht, als ihre rasch auftretende gelbgrüne Farbe noch an Tiefe zunimmt. Nach der Oxydation mit einigen Kubikzentimetern starker Salpetersäure wird die nunmehr zitronengelbe Flüssigkeit während des Erkaltens mit festem Ammonium- oder Kaliumchlorid in kleinen Anteilen versetzt, das ausfallende 9-Wolframsäurephosphat von der geringen gleichzeitig abgeschiedenen Menge eines feinpulverigen weißen, bisher nicht näher untersuchten Salzes durch Schlämmen mit der Mutterlauge befreit und durch wiederholtes Aussalzen und Umkristallisieren gereinigt. Es werden so die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze in zitronengelben triklinen Prismen erhalten:

$$3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 14H_2O$$
$$3K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 14H_2O.$$

Dieselben Salze erhält man durch Zusatz von Alkalichloriden oder -carbonaten zur Lösung der freien Säure. Ebenso wurde ein Natrium- und ein Bariumsalz, sowie durch doppelte Umsetzung kristallisierte Salze des Silbers und Guanidiniums

$$3Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 16H_2O$$
$$3(CN_3H_6)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 10H_2O$$

dargestellt.

Diese dreibasischen Salze sind aber entsprechend dem Verhalten der 6-Molybdänsäurephosphate saure Salze (s. S. 1022). Die freie 9-Wolframsäurephosphorsäure ist sicher höher als 8-basisch (siehe unten); aus 30 proz. Lösungen der Säure die mit 5 bzw. 6 Mol Natriumhydroxyd (auf ein Atom P berechnet) versetzt waren, wurden durch doppelte Umsetzung die zehnbasischen Neutralsalze

$$5(CN_3H_6)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 18H_2O$$
$$5Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 34H_2O$$

erhalten (Jaenicke[214])). Beide Salze sind hellgelb und kristallinisch. Zum Unterschied von den neutralen 12-basischen 9-Molybdänsäurephosphaten sind diese Neutralsalze 10-basisch (s. S. 1022). Es ist dem Anion mithin die Strukturformel $\left[\begin{matrix} HOP(W_2O_7)_4 \quad (W_2O_7)_4POH \\ \diagdown W_2O_7 \diagup \end{matrix}\right]^X$ zu erteilen.

Die freie 9-Wolframsäurephosphorsäure wird entweder nach Debray durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit Königswasser oder durch Ausschütteln mit Äther nach Drechsel erhalten: $H_{10}[P_2(OH)_2(W_2O_7)_9] \cdot 36H_2O$. Sie kristallisiert in zitronengelben sechsseitigen Tafeln, die bei 28° schmelzen, und ist sehr leicht löslich in Wasser. Die Neutralisationskurve zeigt, daß sie mindestens 9-basisch sein muß (Jaenicke[214])). Die Wasserstoffionenkonzentration (Brauer) einer 0,005 n-Lösung ist $[H^{\cdot}] = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$.

17-Wolframsäure-2-phosphate[215]). Durch vorsichtige Neutralisation der Lösung der gelben 9-Wolframsäurephosphorsäure bis zur Entfärbung oder durch Zusatz von Alkalihydrocarbonatlösung zu den Lösungen der gelben 9-Wolframsäurephosphate werden die wenig löslichen Ammonium- und Kaliumsalze dieser Reihe in farblosen Kristallen erhalten:

$$5(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3 \cdot 16H_2O \quad \text{und} \quad 5K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3 \cdot 22H_2O.$$

Durch doppelte Umsetzung wird das Silbersalz in kleinen Tafeln dargestellt $5Ag_2O \cdot P_2O_5 \cdot 17WO_3 \cdot 20H_2O$. Über die Basizität dieser Reihe sowie über die Struktur des komplexen Anions liegen Versuche nicht vor.

Diese Verbindungsreihe war ursprünglich als die der 8-Wolframsäurephosphate angesehen (Kehrmann[214])) und mit der Formel $5R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 \cdot xH_2O$ belegt worden, bis wiederholte Verbesserungen der Analysenmethoden die richtige Zusammensetzung ergaben. Auch die Zusammensetzung mehrerer anderer in der Literatur angegebener wolframsäureärmerer Reihen, wie der 6-Wolframsäurephosphate[216]) $2R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ und 7-Wolframsäure-2-phosphate $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 7WO_3 \cdot xH_2O$, sowie die mancher Wolframsäurepyrophosphate und -metaphosphate[217]),

$$13K_2O \cdot 9P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot 49H_2O$$

und

$$14(NH_4)_2O \cdot 6Na_2O \cdot 9P_2O_5 \cdot 22WO_3 \cdot 31H_2O$$

erscheint bisher noch ganz unsicher. Alle diese Verbindungen sind nicht bestimmt charakterisiert; weder sind die Darstellungsmethoden reproduzierbar, noch steht ihre analytische Zusammensetzung fest. Wolframsäurephosphate, die den weißen Molybdänsäurephosphaten entsprechen, sind bisher noch nicht dargestellt.

Vanadinsäurephosphate[218]). Aus phosphorsäurereichen Lösungen von Vanadaten entstehen gelbe vanadinsäurearme Verbindungen, sogenannte „Luteoreihen". Aus phosphorsäurearmen Lösungen werden dagegen die tiefroten vanadinsäurereichen sogenannten „Purpureoverbindungen" erhalten.

12-Vanadinsäurephosphate (Purpureoreihe). Wird eine wässerige Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ bei 50° bis 60° mit V_2O_5 abgesättigt oder eine Suspension von 12 Mol NH_4VO_3 in Wasser bei 50° bis 60° mit 1,5 Mol H_3PO_4 versetzt, so kristallisiert aus der tiefroten Lösung nach Abscheidung geringer Mengen von V_2O_5 in violettroten Plättchen $(NH_4)_7[P(V_2O_6)_6] \cdot 13H_2O$. Beim Umkristallisieren verliert das Salz Ammoniak und geht in die Verbindung $(NH_4)_5H_2[P(V_2O_6)_6] \cdot 21H_2O$ über.

Bei entsprechender Behandlung von K_2HPO_4 mit V_2O_5 wird das 10-Vanadinsäurephosphat $K_5H_2[PO(V_2O_6)_5] \cdot 12H_2O$ erhalten, die analoge Zusammensetzung haben das Cäsium- und Rubidiumsalz. Das äquivalente Leitvermögen von $(NH_4)_7[P(V_2O_6)_6] \cdot 13H_2O$ und $K_5H_2[PO(V_2O_6)_5] \cdot 12H_2O$ bei 25° beträgt (Rosenheim und Pieck[218]):

	v:	32	64	128	256	512	1024 l/1/7 Mol
NH_4-Salz	λ:	94	104	114,2	122,6	132,4	141,5 rez. Ohm
							$\Delta_{1024-32} = 47{,}5$
K-Salz	λ:	94,3	105,1	115,9	124,7	133,5	141,9 rez. Ohm
							$\Delta_{1024-32} = 47{,}6.$

Die 12-Vanadinsäurephosphate sind sehr empfindlich gegen Hydrolyse. Die freie Säure ist, wie nach der Unbeständigkeit des komplexen Anions zu erwarten ist, nicht darstellbar.

Die Luteoreihen werden durch Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure zu Lösungen von Alkalivanadaten als hellgelbe Kristalle erhalten. Es sind beschrieben die Salze:

$$(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$$
$$3K_2O \cdot [P_2O_5 \cdot V_2O_5]_2 \cdot 5H_2O$$
$$2K_2O \cdot P_2O_5 \cdot V_2O_5$$
$$(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot 7H_2O$$
$$K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot 7H_2O$$

Die Anionen dieser Salze werden als Derivate des PO_4-Anions aufgefaßt und mit der Formel $\left[P\begin{matrix}VO_3\\O_3\end{matrix}\right]^{II}$ bzw. $\left[P\begin{matrix}(VO_3)_2\\O_2\end{matrix}\right]^{I}$ belegt (Friedheim[218]). Kompliziertere, in der älteren Literatur beschriebene Verbindungen (Ditte, Gibbs) scheinen Gemische zu sein.

Die freie Säure $H_2[PO_3(VO_3)] \cdot 4\,1/2\,H_2O$ entsteht durch Einwirkung von sirupöser Phosphorsäure auf V_2O_5 in goldgelben, in Wasser löslichen Kristallblättchen.

Molybdänsäure-Vanadinsäurephosphate und Wolframsäure-Vanadinsäurephosphate[219].

Aus schwach sauren Lösungen, die neben geringen Mengen Phosphaten Vanadinsäure und Molybdänsäure oder Vanadinsäure und Wolframsäure enthalten, scheiden sich Salze dieser Verbindungsreihen meistens in außerordentlich schönen Kristallen ab. Man erhält sie demgemäß auf den verschiedensten Wegen bei Einhaltung dieser Vorbedingungen, also z. B. durch Zusatz von Vanadiumpentoxyd oder Vanadaten zu Lösungen der Molybdänsäurephosphate oder Zusatz von Phosphorsäure zu Gemischen von Vanadaten und Molybdaten usw. Die Zusammensetzung der zahlreichen beschriebenen Verbindungen ist nach den Angaben der Literatur vielfach eine sehr schwan-

kende; dies kann wohl zum Teil auf die großen Schwierigkeiten der analytischen Untersuchung zurückgeführt werden, zumal zahlreiche der scheinbar verschieden zusammengesetzten Salze sowohl in ihrer Kristallform wie in ihren Reaktionen sich vollständig gleichen; zum Teil liegt es aber an der Labilität der komplexen Anionen, die hydrolytisch gespalten oft in solche anderer Zusammensetzung übergehen, wobei dann noch die Verbindungen nahe verwandter Reihen auch isomorphe Gemische bilden mögen. Sicher ist jedoch, daß fast sämtliche Reihen, wenn man die Anzahl der in erster Sphäre um 1 zentrales Phosphoratom gelagerten, einander äquivalenten Mo_2O_7- und V_2O_6-, bzw. W_2O_7- und V_2O_6-Radikale addiert, der Zusammensetzung der Grenzreihen $[P(M_2O_7)_6]$, wo M = V, Mo, W, entsprechen oder sehr nahe kommen, so daß fast alle diese Salze 12-Acidophosphat- oder 11-Acidophosphat- oder 10-Acidophosphatanionen enthalten. Innerhalb dieser Anionenarten scheinen die beiden in erster Sphäre gelagerten Radikale, die teilweise gegen Hydrolyse empfindlich sind, in weiten Grenzen gegeneinander austauschbar zu sein. Physikalische Untersuchungen dieser Verbindungen fehlen noch ganz und wären ebenso wie eine systematische chemische Neuuntersuchung besonders in bezug auf die zahlreichen hier möglichen Isomerien sehr wünschenswert.

Die Molybdänsäure-Vanadinsäurephosphate sind tief orangerote bis braunrote Verbindungen, die vielfach in Oktaedern kristallisieren. Dargestellt sind Ammonium-, Kalium- und Bariumsalze, sowie Bariumammonium- und Bariumkaliumdoppelsalze, die auf 1 zentrales Phosphoratom bezogen, fünf-, sechs- oder siebenbasisch sind (in einigen Fällen aber auch achtbasisch sein sollen, was mit den Strukturformeln nicht in Einklang zu bringen wäre). Das Verhältnis von V_2O_6- zu Mo_2O_7-Radikalen im komplexen Anion ist ein sehr wechselndes, während die Phosphormenge stets gering bleibt, so daß unzweifelhaft das Phosphoratom als das Zentralatom des Heteropolyanions anzunehmen ist. Die Summe der V_2O_6- und Mo_2O_7-Radikale, auf 1 zentrales Phosphoratom bezogen, überschreitet fast niemals die Anzahl der in den Anionen der gesättigten Grenzverbindungen enthaltenen Radikale. Einige wenige Verbindungen, bei denen es der Fall ist, wie z. B. $7(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 7V_2O_5 \cdot 11MoO_3 \cdot 36H_2O$ (Gmelin-Kraut, Bd. III, 2 S. 209) oder $8(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 14MoO_3 \cdot 50H_2O$ (Gibbs[219])) usw., bedürfen der analytischen Neuuntersuchung. Andere dagegen entsprechen in ihrer Zusammensetzung vollständig den aus der Koordinationstheorie abzuleitenden Formeln der Grenzverbindungen, wie

$$(NH_4)_6H\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)_3\\(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right] \cdot 20H_2O, \quad (NH_4)_7\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)_3\\(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right] \cdot 16H_2O,$$

$$K_{12}(NH_4)_2\left[P_2\begin{matrix}(V_2O_6)_3\\(Mo_2O_7)_9\end{matrix}\right] \cdot 43H_2O$$

(Gmelin-Kraut, Bd. III, 2 S. 209, 1099, 1102) und andere mehr.

Die Wolframsäure-Vanadinsäurephosphate sind noch viel weniger eingehend untersucht. Sie bestehen aus orangeroten Kristallen, vielfach Oktaedern. Auch hier sind bisher nur Kalium-, Ammonium- und Bariumsalze dargestellt, für die meistens sehr komplizierte Formeln angegeben sind, die dringend der Überprüfung bedürfen. So stimmen z. B. die Analysenwerte des Salzes (Rogers[219])) $13(NH_4)_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 34WO_3 \cdot 86H_2O$ besser auf die Formel $(NH_4)_6H\left[P\begin{matrix}(V_2O_6)_2\\(W_2O_7)_4\end{matrix}\right] \cdot 20H_2O$.

Außer diesen zwei Klassen von Heterotriphosphaten sind noch Heterotetraphosphate beschrieben, sehr komplizierte Wolframsäure-Vanadinsäure-Vanadylphosphate[220]), die ebenso wie einige Vanadinsäure-Vanadylphosphate[221]) im komplexen Anion vierwertiges Vanadium, wohl als $[V_2O_5]^{II}$-Radikal enthalten. Diese Verbindungen sind noch sehr wenig untersucht; ihre Formulierung ist keineswegs gesichert.

Uransäurephosphate[222]). Durch Zusatz von Uranylnitratlösung zu salpetersauren Lösungen von Phosphaten bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Uranate werden kristallisierte Uransäurephosphate der Zusammensetzung

$$R[UO_2PO_4] \cdot xH_2O \quad (R = K,\ NH_4;\ R_2 = Ba,\ Cu)$$

erhalten. Diese Verbindungen können als Salze eines Heteropolyanions $\left[P\begin{matrix}UO_3\\O_3\end{matrix}\right]^I$ angesehen werden. Die Mineralien:

Autunit $CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot 8H_2O$,
Uranocircit $BaO \cdot P_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot 8H_2O$,
Kupferuranit $CuO \cdot P_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot 8H_2O$

gehören zu derselben Verbindungsreihe. Andere in derselben Weise aus den Lösungen erhaltene kristallisierte Uransäurephosphate haben eine etwas kompliziertere Zusammensetzung, wie

$$3CaO \cdot 2P_2O_5 \cdot 5UO_3 \cdot 16H_2O,$$
$$2SrO \cdot 2P_2O_5 \cdot 5UO_3 \cdot 24H_2O \text{ usw.}$$

Siehe Uranylphosphate, dieser Band S. 952.)

Chromsäurephosphate[179, 223]). Aus Lösungen von 1 Mol Ammonium- oder Kaliumbichromat scheiden sich bei Zusatz von 2 bis 3 Mol Phosphorsäure in tief dunkelroten, leicht löslichen Kristallen die Chromsäurephosphate $(NH_4)_3[P(CrO_4)_4]$, $K_3[P(CrO_4)_4]$, $K_2H[PO_2(CrO_4)_2]$ aus.

Die Heteropolyanionen sind sehr schwach komplex; die Salze zerfallen beim Umkristallisieren in Bichromate und Hydrophosphate.

Schwefelsäurephosphate[179]). Aus der wässerigen Lösung von 2 Mol KH_2PO_4 oder $(NH_4)H_2PO_4$ und 1 Mol Schwefelsäure kristallisieren $K_2H\left[P\begin{matrix}SO_4\\O_3\end{matrix}\right] \cdot H_2O$ bzw. $(NH_4)_2H\left[P\begin{matrix}SO_4\\O_3\end{matrix}\right] \cdot H_2O$. Das Anion ist sehr schwach komplex und zerfällt in wässeriger Lösung.

Selensäurephosphate[184]). Aus der wässerigen Lösung von 2 Mol Alkalidihydrophosphaten und 1 Mol Selensäure kristallisieren in rhombischen Blättchen $R_2H\left[P\begin{matrix}SeO_4\\O_3\end{matrix}\right] \cdot H_2O$ ($R = K,\ Rb,\ NH_4$). Aus Lösungen von 1 Mol H_2SeO_4, 4 Mol H_3PO_4, 1 Mol KOH wurde in stabförmigen Prismen erhalten $3{,}5K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5SeO_3 \cdot 3{,}5H_2O$. Die Anionen sind sehr schwach komplex.

Tellursäurephosphate s. Phosphorsäuretellurate S. 1010.

Jodsäurephosphate s. Phosphorsäurejodate S. 1011.

Heteropolyhypophosphate, -phosphite und -hypophosphite[224]).

Eine Lösung von Dinatriumhypophosphat $Na_2PO_3 \cdot 5H_2O$ wird in der Siedehitze mit MoO_3 abgesättigt und ergibt beim Erkalten einen schwer löslichen, gelben, kristallinischen Niederschlag von $Na_2[P(Mo_2O_7)_3] \cdot 8H_2O$. Die Lösungen der Verbindung ergeben mit Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid,

Guanidiniumchlorid amorphe, unlösliche, gelbe Fällungen (Rosenheim und Weinberg, Müller[224]).

Bei Zusatz von phosphoriger Säure zu einer angesäuerten Ammoniummolybdatlösung („Molybdänmischung") und schwachem Erwärmen bildet sich ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag von $(NH_4)_2\left[P\overset{H}{_{(Mo_2O_7)_3}}\right]\cdot 2H_2O$. Mit dieser Reaktion sind 0,5 mg H_3PO_3 noch deutlich nachweisbar. Bei Anwendung von Molybdaten der Alkalien oder des Guanidins werden erhalten $Na_2[HP(Mo_2O_7)_3]\cdot 11H_2O$, $K_2[HP(Mo_2O_7)_3]\cdot 11H_2O$ und das Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_2[HP(Mo_2O_7)_3]$ (Rosenheim und Weinberg[224]).

Das aus einer Lösung von 6 Mol $Na_2WO_4\cdot 2H_2O$ und 1 Mol H_3PO_3 nach Zusatz von 10 Mol HCl in gelben Blättchen kristallisierende Wolframsäurephosphit $Na_3[P(W_2O_7)_3]\cdot 16H_2O$ ist dreibasisch (Rosenheim und Weinberg[224]). Einem entsprechenden Ammoniumsalz $(NH_4)_3[P(W_2O_7)_3]\cdot 6H_2O$ ist von Gibbs[224]) die Formel $6(NH_4)_2O\cdot 4H_3PO_3\cdot 22WO_3\cdot 25H_2O$ beigelegt.

Aus einer gekühlten Lösung von 1 Mol Natriumhypophosphit und 4 Mol Natriummolybdat scheiden sich nach Zusatz von 7 Mol HCl und Ammoniumchlorid weiße Nadeln von $NH_4\left[P\overset{H_2}{_{(Mo_2O_7)_2}}\right]\cdot 6H_2O$ aus. Die entsprechenden Salze des Kaliums und Guanidiniums enthalten beigemengte Trimolybdate (Rosenheim und Weinberg[224]).

Aus einer Lösung von Natriumparawolframat und unterphosphoriger Säure wird nach Zusatz von Kaliumbromid in farblosen Kristallen das Wolframsäurehypophosphit $4K_2O\cdot 6H_3PO_2\cdot 18WO_3\cdot 7H_2O$ erhalten (Gibbs[224]).

Heteropolyarsenate

entsprechen in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften den Heteropolyphosphaten; jedoch sind im allgemeinen die Anionen weniger stark komplex als die der analogen Phosphate. Die damit verbundene größere Empfindlichkeit gegen Hydrolyse bedingt eine geringere Mannigfaltigkeit an Verbindungsreihen.

Molybdänsäurearsenate[225]. Wie bei den Phosphaten gibt es molybdänsäurereiche „gelbe" und molybdänsäurearme „weiße" Verbindungsreihen. Die Anionen der ersten sind weniger komplex, die der letzten wesentlich stärker komplex als die der Phosphate.

12-Molybdänsäurearsenate. Von den Verbindungen der gesättigten Grenzreihe sind nur das schwer lösliche, saure, dreibasische Ammonium- und das entsprechende Kaliumsalz

$$R_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]\cdot 4H_2O \quad (R = NH_4,\ K)$$

darstellbar. Sie werden aus Lösungen von Molybdaten bei Zusatz geringer Mengen Arsensäure nach Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Alkalinitrat als tiefgelbe, aus mikroskopischen Oktaedern bestehende Niederschläge erhalten. Das Ammoniumsalz dient zum analytischen Nachweis der Arsensäure. Das Anion ist unbeständig und spaltet schon in neutraler Lösung hydrolytisch sehr leicht Mo_2O_7-Radikale ab. Bei Versuchen, das entsprechende Guanidiniumsalz darzustellen, wurde erhalten das

10-Molybdänsäurearsenat $(CN_3H_6)_3H_4[AsO(Mo_2O_7)_5]\cdot 5H_2O$. Es scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von 12 Mol

$(CN_3H_6)_2MoO_4$ und 1 Mol H_3AsO_4 in tiefgelben Blättchen aus. Durch Behandlung von 1 Mol dieses Salzes mit 2 Mol Guanidiniumcarbonat wird als hellgelbes Kristallpulver das siebenbasische Neutralsalz

$$(CN_3H_6)_7[AsO(Mo_2O_7)_5]\cdot 6H_2O$$

erhalten. Sein äquivalentes Leitvermögen beträgt bei 25° (Rosenheim und Pinsker[225]):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/_7$ Mol
λ:	68,0	79,3	91,7	102,5	114,0	131,7 rez. Ohm; $\Delta_{1024-32} = 63{,}7$.

Die freie Säure ist weder bei den 12-Molybdänsäure- noch bei den 10-Molybdänsäurearsenaten darstellbar. Es bilden sich bei Versuchen, sie zu erhalten, stets 9-Molybdänsäurearsenate, deren Anion das stabilste der molybdänsäurereichen Reihen ist.

9-Molybdänsäurearsenate. Die dreibasischen Alkalisalze dieser Reihe werden bei der Absättigung siedender wässeriger Lösungen von Alkaliarsenaten mit Molybdäntrioxyd neben weißen, molybdänsäureärmeren Verbindungen oder bei der Behandlung der Lösungen der freien Säure mit Hydroxyden oder Carbonaten erhalten. Sie sind leicht löslich in Wasser und kristallisieren in tiefgelben, großen Kristallen. Die zunächst erhaltenen Salze der molekularen Zusammensetzung $3R_2O\cdot As_2O_5\cdot 18MoO_3\cdot xH_2O$ sind saure Salze und enthalten 3 Mol Konstitutionswasser (Pufahl, Rosenheim und Traube[225]). Die Säure ist entsprechend der 9-Molybdänsäurephosphorsäure auf ein Arsenatom des Anions bezogen sechsbasisch, und die Struktur dieser Salze ist demgemäß auszudrücken durch die Formel

$$R_6H_6[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot(x-3)H_2O.$$

Dargestellt sind außer den Alkali- und Erdalkalisalzen eine große Zahl in Wasser löslicher Metallsalze.

Die Kristalle der gelben Alkalisalze werden beim Stehen brüchig und zerfallen in farblose Kristallpulver. Diese Umwandlung geht auch unter Lösungen vor sich. So wandelt sich das gelbe Natriumsalz $Na_6H_6[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot 20H_2O$ unter der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in ein farbloses 25-Hydrat um. Die Umwandlung ist umkehrbar. Ferner existiert ein gelbes Kaliumsalz $K_6H_6[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot 11H_2O$ und ein farbloses 25-Hydrat derselben Verbindung. Es ist wahrscheinlich, daß diese Farbenänderung auf eine tautomere Umlagerung zurückzuführen ist.

Die sechsbasischen Neutralsalze erhält man durch doppelte Umsetzung der mit Alkali neutralisierten Lösungen der dreibasischen Salze. Es sind beschrieben die kristallisierten Salze des Guanidiniums, Silbers, Cäsiums und Thalliums

$$R_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot xH_2O \quad (R = Cs, CN_3H_6, Ag, Tl).$$

Die freie 9-Molybdänsäurearsensäure wird am bequemsten durch Ausschütteln einer mit MoO_3 abgesättigten Lösung von Na_3AsO_4 mit Salzsäure und Äther nach Drechsel erhalten. Man erhält unmittelbar die Säure, da ein 12-Molybdänsäurearsenatanion (zum Unterschied von den Phosphaten) nicht existenzfähig ist. Es gibt auch hier zwei ineinander umwandelbare Hydrate: bei gewöhnlicher Temperatur $H_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot 24H_2O$ in roten Kristallen und unter 8° stabil $H_{12}[As_2O_2(Mo_2O_7)_9]\cdot 34H_2O$ in gelben Kristallen. Die Säure ist äußerst löslich in Wasser. Ihr äquivalentes Leitvermögen beträgt bei 25° (vgl. S. 999):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/_{12}$ Mol
λ:	190,8	205,0	216,8	229,0	240,5	253,1 rez. Ohm.

Die Neutralisationskurve beweist, daß die Säure sicher höher als sechsbasisch (bezogen auf As_2 im Anion) ist.

Die den 17-Molybdänsäure-2-phosphaten entsprechende Arsenatreihe läßt sich nicht darstellen. Bei selbst schwacher hydrolytischer Einwirkung tritt vollständiger Zerfall des Anions ein.

Dagegen fallen aus gemischten Lösungen von Alkalidihydroarsenaten und Paramolybdaten kristallinische, weiße Niederschläge der Zusammensetzung $5R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 16MoO_3 \cdot xH_2O$ ($R = NH_4$, K) aus, die vielleicht als 8-Molybdänsäurearsenate $R_5\left[As^{(Mo_2O_7)_4}_{(OH)_2}\right] \cdot (x-2)H_2O$ anzusehen sind (Gibbs, Friedheim[225]).

3-Molybdänsäurearsenate. Die freie, äußerst beständige Säure dieser Reihe scheidet sich bei Zusatz von konzentrierter Salpetersäure zu einer konzentrierten, mit MoO_3 abgesättigten Arsensäurelösung als weißer Kristallbrei ab. Sie ist in Wasser sehr löslich und kristallisiert daraus in schönen Säulen. Die farblose wässerige Lösung wird beim Erwärmen gelb. Es sind zwei Hydrate der Säure bekannt, die auf 1 Mol As_2O_5 3 Mol Konstitutionswasser enthält, nämlich $H_3[AsO(MoO_4)_3] \cdot 7{,}5H_2O$ und $H_3[AsO(MoO_4)_3] \cdot 3{,}5H_2O$, von denen das erste aus wässeriger, das letzte aus stark salpetersaurer Lösung sich ausscheidet. Sie ist wesentlich stärker als die Arsensäure, wie aus dem Vergleich der Werte des äquivalenten Leitvermögens der Säuren sowohl wie der Alkalisalze hervorgeht (vgl. S. 999). Dem entspricht auch das Verhalten der Alkalisalze gegen Indikatoren: $R_2H[AsO(MoO_4)_3]$ reagiert neutral gegen Methylorange, $R_3[AsO(MoO_4)_3]$ neutral gegen Phenolphthalein, während RH_2AsO_4 neutral gegen Methylorange und R_2HAsO_4 neutral gegen Phenolphthalein reagieren. Die Neutralisationskurve zeigt, daß die Säure dreibasisch ist. Die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,05 n.-Lösung ist $[H^{\cdot}] = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$, während die der entsprechenden Arsensäurelösung $[H^{\cdot}] < 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ ist (Brauer[146]). Die Säure ist dadurch bemerkenswert, daß sie die beständigste bisher bekannte freie Heteropolysäure ist, deren Anion ein Derivat des Anionentypus $[XO_4]$ ist.

Die Salze werden entweder durch Neutralisation der freien Säure mit berechneten Mengen von Hydroxyden oder Carbonaten oder durch Auflösung von berechneten Mengen MoO_3 in siedenden wässerigen Lösungen der Arsenate erhalten und zeichnen sich durch großes Kristallisationsvermögen aus. Es sind ein-, zwei- und dreibasische Salze dargestellt, von denen auch die letzten — zum Unterschied von den dreibasischen Arsenaten — sich unzersetzt aus Wasser umkristallisieren lassen. Beschrieben sind Alkali-, Guanidinium-, Erdalkalisalze, sowie die der zweiwertigen Metalle (Kupfer, Nickel usw.) und des Silbers (Pufahl, Rosenheim und Traube[225]).

Äquivalentes Leitvermögen der Salze s. S. 999.

Molybdänsäureärmere, weiße Molybdänsäurearsenate, nämlich 2-Molybdänsäurearsenate $R_2H[AsO_2(MoO_4)_2] \cdot xH_2O$ und 1-Molybdänsäurearsenate $RH_2[AsO_3(MoO_4)] \cdot xH_2O$ werden aus Lösungen von 1 bis 2 Mol MoO_3 in wässerigen Lösungen von 1 Mol RH_2AsO_4 ($R = K$, Na, NH_4) erhalten (Friedheim[225]).

Diesen letzten Verbindungen stehen in ihrer Zusammensetzung mehrere Reihen von Sulfomolybdänsäuresulfoarsenaten und Sulfomolybdän-

säuresulfooxyarsenaten sehr nahe, die durch Auflösung von MoS_3 in Lösungen von Sulfoarsenaten oder Sulfooxyarsenaten entstehen. Es sind rote bis gelbrote, gut kristallisierende Salze. Sie enthalten im komplexen Anion auf ein Atom Arsen nicht mehr als ein Atom Molybdän. Die Verbindungsreihe $2R_2S \cdot As_2S_5 \cdot 2MoS_3 \cdot xH_2O$ ($R = NH_4$, K, Na, $\frac{1}{2}$Ba) wird als $R_4[As_2S_5(MoS_4)_2] \cdot xH_2O$, also als Pyrosulfoarsenatreihe, die Verbindungen $R_2S \cdot As_2S_5 \cdot 2MoS_3 \cdot xH_2O$ werden als Metasulfoarsenatreihe $R[AsS_2(MoS_4)] \cdot xH_2O$ aufgefaßt[226]).

Molybdänsäurealkylarsinate[227]). Alkylarsinate, sowohl die aliphatischen wie die aromatischen Verbindungen, bilden mit Molybdänsäure mannigfaltige Reihen von Heteropolyverbindungen. Sie werden erhalten, indem die wässerigen Lösungen der Alkaliarsinate in der Siedehitze mit MoO_3 abgesättigt werden. Die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen läßt darauf schließen, daß die Sauerstoffatome der Arsinatanionen bei der Bildung der Heteropolyanionen in der aliphatischen Reihe im allgemeinen durch Mo_2O_7-Radikale, in der aromatischen durch MoO_4-Radikale substituiert werden. So wurden z. B. erhalten

aus $R_2\left[As\begin{matrix}CH_3\\O_3\end{matrix}\right]$ $\quad R_2\left[As\begin{matrix}CH_3\\(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right] \cdot xH_2O$

Monomethylarsinaten

$R_2\left[As\begin{matrix}C_6H_5\\O_3\end{matrix}\right]$ $\quad RH\left[As\begin{matrix}C_6H_5\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right] \cdot xH_2O$

Monophenylarsinaten

$R_2\left[As\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\O_3\end{matrix}\right]$ $\quad R_2\left[As\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right]$

Arsanilaten

$R\left[As\begin{matrix}(CH_3)_2\\O_2\end{matrix}\right]$ $\quad R_2H\left[As\begin{matrix}(CH_3)_2\\(Mo_2O_7)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]$

Kakodylaten

$R\left[As\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\O_2\end{matrix}\right]$ $\quad R_2H\left[As\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(Mo_2O_7)_2\\(OH)_2\end{matrix}\right]$

Diphenylarsinaten

Neben diesen sehr gut kristallisierenden Salzen bilden sich auch kompliziertere Verbindungen mit mehrkernigen Heteropolyanionen, die ähnlichen Substitutionsregeln folgen. Die Bestimmungen des äquivalenten Leitvermögens der Salze, die Neutralisationskurven, sowie die Konstitutionswasserbestimmungen sprechen für Gültigkeit der angegebenen Strukturformeln.

Wolframsäurearsenate[228]). Die Wolframsäurearsenate entsprechen in allen ihren Eigenschaften vollständig den Wolframsäurephosphaten. Da jedoch die komplexen Anionen wesentlich unbeständiger sind als die der Phosphate, so ist die Mannigfaltigkeit der isolierbaren Reihen und Salze eine geringere. Darstellbar sind nur die wolframsäurereichen Reihen; die in der Literatur angegebenen wolframsäurearmen Verbindungen verdanken ihre Formulierungen, wie später gezeigt wurde, ungenauen Analysen, und ihre Existenz ist bisher nicht erwiesen.

12-Wolframsäurearsenate. Eine wässerige Lösung von 8 Mol $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 1 Mol H_3AsO_4 wird mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von festem Ammoniumchlorid zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein weißer kristallinischer Niederschlag von $(NH_4)_3H_4[As(W_2O_7)_6] \cdot 4H_2O$. Andere Salze dieser Reihe sind nicht dargestellt; die Lösungen der freien Säure zersetzen sich beim Einengen durch Hydrolyse des komplexen Anions.

Wird eine Suspension des Salzes in siedendem Wasser bis zur Auflösung mit 5proz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, so kristallisiert nach Zusatz von Bariumchlorid das

11-Wolframsäurearsenat $7BaO \cdot As_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot 54H_2O$ aus, in Doppelpyramiden isomorph dem entsprechenden Phosphat. Durch doppelte Umsetzung sind hieraus andere Salze dieser Reihe darstellbar. Säuert man eine Lösung des Bariumsalzes mit Salzsäure an, so tritt, wie bei den entsprechenden Phosphaten, offenbar eine Spaltung in 12-Wolframsäurearsenat und 21-Wolframsäure-2-arsenat ein; jedoch ist das letzte nicht isolierbar, da das komplexe Anion hydrolytisch unter Abscheidung von Wolframsäure gespalten wird.

9-Wolframsäurearsenate (Luteoarsenwolframate). Versetzt man eine siedende wässerige Lösung von Alkaliwolframaten mit Arsensäure bis sie eine tiefgelbe Färbung annimmt, so erhält man durch Aussalzen mit Ammonium- oder Kaliumchlorid die zitronengelben, leicht löslichen, gut kristallisierenden Salze dieser Reihe. Die freie Säure wird aus den Salzen oder aus einer mit WO_3 in der Siedehitze abgesättigten Alkaliarsenatlösung, die bis zum Verschwinden der Reaktionen der 12-Wolframsäurereihe einige Wochen gestanden hat, durch Ausschütteln nach Drechsel erhalten. Die freie Säure $H_{10}[As_2(OH)_2(W_2O_7)_9] \cdot 36H_2O$ schmilzt bei 26° und ist isomorph der entsprechenden Phosphorsäure, ebenso die beiden Salze

$$3(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 14H_2O,$$
$$3K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 14H_2O.$$

Durch vorsichtigen Zusatz von Ammonium- und Kaliumcarbonatlösungen zu der gelben Lösung dieser Salze bis zur Entfärbung bilden sich farblose kristallinische Niederschläge der

17-Wolframsäure-2-arsenate $5(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 \cdot 16H_2O$,
$5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 17WO_3 \cdot 22H_2O$.

Auch diese Verbindungen sind isomorph den entsprechenden Phosphaten.

Vanadinsäurearsenate[229]. Es existieren hier keine vanadinsäurereichen, den „Purpureovanadinsäurephosphaten" entsprechenden Verbindungen, sondern nur vanadinsäurearme „Luteoreihen". Zwei dieser Reihen entsprechen den Vanadinsäurephosphaten und enthalten die Anionen $\left[As\begin{matrix}VO_3\\O_3\end{matrix}\right]^{II}$ bzw. $\left[As\begin{matrix}(VO_3)_2\\O_2\end{matrix}\right]^{I}$.

Die erste Reihe wird erhalten unter anderem durch Einwirkung von Metallcarbonaten auf freie Vanadinsäurearsensäure oder durch Zusatz von H_3AsO_4 zu Metavanadaten. Die gelben kristallisierenden Salze haben die molekulare Zusammensetzung

$$R^{II}O \cdot As_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot xH_2O \quad (R = Mg, Zn, Cu, Co).$$

Die Salze der zweiten Reihe sind ebenfalls gelb gefärbt und werden aus Lösung von Metavanadaten und Vanadinsäurearsensäure bei Zusatz eines geringen Überschusses von H_3AsO_4 erhalten. Es sind dargestellt

$$R_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot 5H_2O \ (R = NH_4, K).$$

Eine dritte Verbindungsreihe besteht aus leicht löslichen, roten, kristallisierenden Salzen und wird aus Lösungen von Vanadaten bei Zusatz eines Überschusses von H_3AsO_4 erhalten. Die Salze haben die Formel $2R^{II}O \cdot 3As_2O_5 \cdot 2V_2O_5 \cdot xH_2O$ ($R^{II} = (NH_4)_2$, Ca, Sr, Mg, Zn, Mn, Co, Ni).

Die freie Vanadinsäurearsensäure wird durch Eintragen von Vanadiumpentoxyd in siedende Arsensäurelösung in gelben Tafeln erhalten. Das Hydrat $H_2\left[As\begin{matrix}(VO_3)\\O_3\end{matrix}\right] \cdot 4H_2O$ scheint der Vanadinsäurephosphorsäure isomorph zu sein. Aus konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert, entsteht daraus in gelben Blättchen die wasserfreie Säure $H_2\left[As\begin{matrix}(VO_3)\\O_3\end{matrix}\right]$.

Ebenso wie bei den Heteropolyphosphaten sind sehr komplizierte Heteropolyarsenate darstellbar, die im komplexen Anion neben Arsen noch fünfwertiges und vierwertiges Vanadium oder Wolframsäure und Vanadinsäure oder Molybdänsäure und Vanadinsäure oder sogar noch mehr verschiedene Komponenten enthalten. Diese Verbindungen kristallisieren meist sehr gut, sind aber bisher weder analytisch noch physikalisch eingehender untersucht[230]). Verbindungen, denen Formeln beigelegt sind, wie z. B. $8(NH_4)_2O \cdot 2As_2O_5 \cdot 13V_2O_5 \cdot 39WO_3 \cdot 88H_2O$ oder gar $99(NH_4)_2O \cdot 12P_2O_5 \cdot 2As_2O_5 \cdot 6V_2O_3 \cdot 66V_2O_5 \cdot 191WO_3 \cdot 522H_2O$ bedürfen dringend der Neuuntersuchung.

Uransäurearsenate[231]). (Vgl. S. 954.) Bei Zusatz von Uranylnitratlösung zu salpetersauren Arsenatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich kristallisierte gelbe Uransäurearsenate, die den Phosphaten ganz entsprechen:

$$R[UO_2AsO_4] \cdot xH_2O \ (R = K, Na, NH_4).$$

Zu derselben Verbindungsreihe gehören die Mineralien:
Uranospinit $CaO \cdot As_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot 8H_2O$,
Zeunerit $CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot 8H_2O$.

Chromsäurearsenate[179, 232]). Aus Lösungen von Kalium- oder Ammoniumbichromat und Arsensäure scheiden sich in dunkelroten, leicht löslichen Kristallen die Chromsäurearsenate

$$(NH_4)_3[As(CrO_4)_4], \quad (NH_4)_2H[AsO_2(CrO_4)_2], \quad K_2H[AsO_2(CrO_4)_2]$$

aus. Die sehr schwach komplexen Anionen werden leicht hydrolytisch gespalten.

Schwefelsäurearsenate[179]). Aus wässerigen Lösungen von 1 Mol H_2SO_4 und 2 Mol KH_2AsO_4 oder NaH_2AsO_4 oder $(NH_4)H_2AsO_4$ kristallisieren die Salze $R_2H\left[As\begin{matrix}(SO_4)\\O_3\end{matrix}\right] \cdot H_2O$ ($R = K$, Na, NH_4). Aus einer Lösung von 1 Mol H_2SO_4 auf 1 Mol KH_2AsO_4 soll sich in langen Nadeln die Verbindung $5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 8SO_3 \cdot 6H_2O$ abscheiden, die als $K_5H_2[AsO_2(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ anzusehen wäre.

Selensäurearsenate[184]). Die Verbindungen

$$R_2H\left[As\begin{matrix}SeO_4\\O_3\end{matrix}\right] \cdot H_2O \ (R = K, Rb, NH_4) \text{ und}$$

$$3{,}5K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 5SeO_3 \cdot 3{,}5H_2O$$

entsprechen in Darstellung und Eigenschaften vollständig den Phosphaten.

Tellursäurearsenate s. Arsensäuretellurate S. 1011.

Heteropolyarsenite[233]).

Molybdänsäurearsenite. Aus einer stark salzsauren Lösung von Molybdäntrioxyd, erhalten durch Zusatz von Salzsäure (von der Dichte 1,12) zu Molybdatlösungen bis zur Wiederauflösung von Molybdänsäure fällt bei Zusatz von Alkaliarseniten in weißen, mikroskopischen Nadeln Molybdänsäurearsenigesäure $As_2O_3 \cdot 2MoO_3 \cdot 3H_2O$ und $7H_2O$. Diese ist wahrscheinlich aufzufassen als $H_6[As_2O_4(MoO_4)_2]$ und ist nach der Neutralisationskurve dreibasisch. Das Anion ist ziemlich stark komplex. Ihr äquivalentes Leitvermögen beträgt bei 25° (Weidenbach[233])):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/_6$ Mol
λ:	51,7	55,8	59,3	65,1	71,2	83,9 rez. Ohm.

Die Säure ist zwar nur schwach dissoziiert, jedoch wesentlich stärker als Arsenigesäure.

Eine Reihe von zweibasischen Salzen: ein Natrium-, ein Bariumammonium- und ein Kupferammoniumsalz der Formel $R_2H_4[As_2O_4(MoO_4)_2]$ enthalten dasselbe Anion wie die Säure (Ephraim und Feidel[233])). Andere kristallisierte Salze, gewonnen aus Lösungen von Alkali, Molybdänsäure und arseniger Säure in wechselnden Mengenverhältnissen, sind wesentlich komplizierter zusammengesetzt, wie $3K_2O \cdot As_2O_3 \cdot 5MoO_3 \cdot 3H_2O$, $3K_2O \cdot As_2O_3 \cdot 8MoO_3 \cdot 18H_2O$, $3(CN_3H_6)_2O \cdot As_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 4H_2O$, $4{,}5(CN_3H_6)_2O \cdot As_2O_3 \cdot 18MoO_3 \cdot 30H_2O$, $6Ag_2O \cdot As_2O_3 \cdot 18MoO_3 \cdot 38H_2O$ usw. Ihre Struktur bleibt noch aufzuklären.

Wolframsäurearsenite[233]). Aus Lösungen von arseniger Säure und Wolframaten sollen nach Gibbs Wolframsäurearsenite komplizierter Zusammensetzung auskristallisieren, wie

$$9Na_2O \cdot 8As_2O_3 \cdot 16WO_3 \cdot 55H_2O,$$
$$7(NH_4)_2O \cdot 2As_2O_3 \cdot 18WO_3 \cdot 18H_2O,$$
$$4BaO \cdot As_2O_3 \cdot 9WO_3 \cdot 21H_2O.$$

Heteropolyantimonate und -antimonite[234]).

Die Fähigkeit des fünf- und dreiwertigen Antimons, das Zentralatom von Heteropolyanionen zu bilden, ist bisher nicht erwiesen. Es sind allerdings einige Molybdänsäure- und Wolframsäureverbindungen der Antimonate und Antimonite in der Literatur verzeichnet, doch sind sie noch durchaus unzureichend untersucht. Die zahlreichen Komplexverbindungen der antimonigen Säure mit organischen Säuren sind zu den „komplexen Sauerstoffsalzen" zu zählen (vgl. dieses Handbuch, Bd. III, 3, S. 608).

Heteropolyvanadate und -vanadite.

Während es bei vielen der zahlreichen vanadinsäurehaltigen Reihen von Heteropolyverbindungen einwandfrei aus der Zusammensetzung hervorgeht, daß die Vanadatradikale als in „erster Sphäre" des Heteropolyanions um ein Zentralatom gelagert anzusehen sind, läßt die komplizierte Zusammensetzung anderer Reihen dies nicht ohne weiteres erkennen. Bei den Vanadinsäurewolframaten oder Vanadinsäuremolybdaten z. B. ist nicht zu entscheiden, ob Vanadium oder Wolfram bzw. Molybdän als Zentralatom des Anions anzusprechen ist. Die genauere Untersuchung ergab, daß man solche Verbindungen am besten von der Aquosäure $H_{10}[H_2O_6]$ ableitet (vgl. S. 986) und demgemäß sind behandelt: Molybdänsäurevanadate unter Molybdän-

säurevanadinsäureaquate (S. 1052); Wolframsäurevanadate unter Wolframsäurevanadinsäureaquate (S. 1052).

Als Heteropolyvanadate mit einem zentralen V^V-Atom sind dagegen zu betrachten die Oxalsäurevanadate[234a]) der Zusammensetzung $3R^I_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 \cdot xH_2O$, die man wohl als substituierte Orthovanadate mit der Formel $R_3\left[V\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\O_2\end{matrix}\right] \cdot xH_2O$ belegen kann. Sie sind gelbe, gut kristallisierende Salze, die durch Einwirkung von V_2O_5 auf siedende Alkalioxalatlösungen oder durch Behandlung von 1 Mol Metavanadat RVO_3 mit 2 Mol saurem Oxalat erhalten werden. Ihre Eigenschaften sind eingehend beschrieben in diesem Handbuch Bd. III, 3, S. 751.

Aus Lösungen von Oxalsäuremolybdaten (s. S. 1017) und Metavanadaten oder aus Lösungen von Oxalsäuremolybdaten, die in der Siedehitze mit Vanadiumpentoxyd abgesättigt sind, erhält man Oxalsäure-Molybdänsäurevanadate[225]) in hellgelben Kristallen. Es wurden mehrere verschiedene Reihen dargestellt. Am leichtesten bilden sich Verbindungen der Zusammensetzung

$$2R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2C_2O_3 \cdot 2MoO_3 \cdot xH_2O \quad (R = NH_4,\ K)$$

und $3R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2C_2O_3 \cdot 6MoO_3 \cdot xH_2O$ ($R = NH_4$, K, Na, $^1/_2$ Ba).

Diese sind wohl anzusehen als substituierte Orthovanadate:

$$R_2H\left[V\begin{matrix}(C_2O_4)\\(MoO_4)\\O_2\end{matrix}\right] \cdot \frac{x-1}{2} H_2O \text{ bzw. } R_3\left[V\begin{matrix}(C_2O_4)\\(MoO_4)_3\end{matrix}\right] \cdot \frac{x}{2} H_2O.$$

Die zahlreichen Heteropolyvanadite, deren Anion vierwertiges Vanadium neben anderen Säureradikalen enthält, werden den komplexen Sauerstoffsalzen zugezählt. (Siehe dieses Handbuch Bd. III, 3, S. 728 und ff.).

Heteropolynitrate.

Der Stickstoff bildet ebensowenig wie die anderen oben erwähnten Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems wirkliche Heteropolyanionen. Nur die Salpetersäure bildet einige Schwefelsäurenitrate[179, 235]), deren Anion den Heteropolyanionen verwandt ist. Aus wässerigen Lösungen von 2 Mol KNO_3 oder NH_4NO_3 und 1 Mol H_2SO_4 kristallisieren den Schwefelsäurejodaten (s. S. 1010) analog zusammengesetzt

$$2R_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O \quad (R = K,\ NH_4).$$

Das Wasser ist fest gebunden und man kann demgemäß diese Verbindungen als Salze der Orthosalpetersäure H_3NO_4 wohl mit der Formel

$$R_2H\left[N\begin{matrix}(SO_4)\\O_3\end{matrix}\right]$$

belegen. In wässeriger Lösung wird das Anion hydrolytisch gespalten.

Heteropolyverbindungen mit vierwertigen Zentralatomen.

Heteropolysilicate.

Die Kieselsäure bildet bei ihrer ausgesprochenen Neigung zur Komplexbildung eine Reihe von Heteropolyverbindungen. Eine große Anzahl der natürlichen Silicate, vor allem der Aluminiumsilicate, gehören zweifellos zu dieser Klasse; doch bleibt noch zu entscheiden, ob in den Heteropolyanionen

die Silicium- oder die Aluminiumatome als Zentralatome anzusehen sind. Hier werden nur die aus Lösungen entstehenden Heteropolysilicate behandelt.

Molybdänsäuresilicate[237]. Es existieren hier nur Salzreihen, deren Anion dem gesättigten Grenztypus entspricht, die also ein 12-Molybdänsäuresilicatanion $[Si(Mo_2O_7)_6]^{VIII}$ enthalten. Durch Absättigung von siedenden wässerigen Lösungen von Alkalisilicaten mit MoO_3 oder von Alkalimolybdaten mit Siliciumdioxydhydrat oder endlich durch Zusatz von Siliciumfluorwasserstoffsäure oder Alkalisiliciumfluoriden zu angesäuerten Alkalimolybdatlösungen entstehen tiefgelbe Lösungen, aus denen vierbasische Salze

$$R^I_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot xH_2O$$

auskristallisieren. Dargestellt sind teils direkt, teils durch doppelte Umsetzung zahlreiche Salze mit R = Na, K, NH_4, CN_3H_6, Ag, Tl oder R_2 = Mg, Ca, Ba. Das Natrium- und die Erdalkalisalze sind leicht löslich und scheiden sich in großen Kristallen ab; das Ammonium- und das Kaliumsalz sind wenig löslich und bilden gelbe Kristallpulver. Das Ammoniumsalz kann zum qualitativen Nachweis der Kieselsäure Verwendung finden.

Durch Zusatz von Salzsäure zu den Lösungen dieser Salze oder bei Zusatz von Alkalichloriden oder -nitraten zur Lösung der freien Molybdänsäurekieselsäure werden dreibasische gelbe Salze

$$R_3H_5[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot xH_2O \quad (R = Na, K, Ag)$$

erhalten.

Wird zur Gewinnung achtbasischer Neutralsalze eine Lösung der vierbasischen Salze mit berechneten Mengen von Alkali (Asch[237]) oder Guanidiniumcarbonat (Rosenheim und Pinsker[237])) versetzt, so wird das sehr empfindliche $[Si(Mo_2O_7)_6]$-Anion vollständig hydrolytisch in SiO_2 und Molybdate gespalten. Dagegen sollen durch Eintragen von Lösungen des vierbasischen Natriumsalzes in Mercuronitrat- oder Silbernitratlösungen als gelbe Kristallpulver die Salze entstehen

$$Hg_8[Si(Mo_2O_7)_6] \quad \text{und} \quad Ag_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 15H_2O.$$

Das äquivalente Leitvermögen der Lösungen des vierbasischen Natriumsalzes und der freien Säure ist für verschiedene Temperaturen bestimmt; ebenso die Dichte der wässerigen Lösungen verschiedener Konzentration (Asch[237])).

Die freie 12-Molybdänsäurekieselsäure wird am besten aus den Lösungen der Alkalisalze durch Ausschütteln mit Äther nach Drechsel dargestellt. Sie kristallisiert aus wässeriger Lösung nur als 28-Hydrat $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 28H_2O$ in gelben Oktaedern. Dieses Hydrat schmilzt zwischen 47° und 55°. Die in der Literatur beschriebenen 22- und 29-Hydrate sind hiermit identisch. Aus den Lösungen dieses Hydrates in heißer konzentrierter Salpetersäure scheidet sich beim Erkalten in kleinen gelben Tafeln $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]\cdot 14H_2O$ ab. Die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,05 n-Lösung der Säure ist $[H^\cdot] = 4{,}3\cdot 10^{-3}$ (Brauer[238])).

Wolframsäuresilicate[238]. Trotzdem diese Verbindungen, als die ersten von Marignac bereits als Heteropolysalze erkannten Stoffe, vielfach sehr eingehend untersucht sind, ist über die Zusammensetzung der verschiedenen Reihen und ihre Übergänge ineinander noch keine vollständige Klarheit vorhanden.

12-Wolframsäuresilicate. Die gesättigten Grenzverbindungen bilden sich stets, wenn in schwach sauren Lösungen Kieselsäure mit Wolframsäure reagiert. Man erhält sie demgemäß beim Absättigen von siedenden Alkali-

parawolframatlösungen mit frisch gefälltem Kieselsäuregel, oder beim Kochen von Alkaliwolframat- und Alkalisilicatlösungen unter Zusatz von Mineralsäuren, oder bei Zusatz von Alkalisilicofluoriden zu Alkaliwolframatlösungen, bis die Lösungen auf Zusatz von Mineralsäuren und beim Kochen kein Wolframtrioxyd mehr ausfallen lassen. Es bilden sich meist vierbasische Salze der achtbasischen Säure $R_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$. Es sind teils durch direkte Einwirkung auf verschiedene Metallwolframate, teils durch doppelte Umsetzung, teils durch Zusatz von Metallcarbonaten zu der freien Säure eine außerordentlich große Anzahl von Salzen dargestellt und kristallographisch untersucht worden (Marignac, Wyrouboff[238]). Die Salze zeichnen sich durch ihr Kristallisationsvermögen aus. Die Löslichkeit der Alkalisalze nimmt vom Cs über Rb, K, NH_4 zum Na zu. Von jedem Salze existiert eine größere Reihe von Hydraten, deren Existenzgebiete nur annähernd ermittelt sind; so kristallisiert nach Wyrouboff[238]) z. B.:

$Na_4H_4[Si(W_2O_7)_6]$ als:	18-Hydrat (dimorph),		12-Hydrat	11-Hydrat
Existenzgebiet:	bis 15°		bei 35°	über 40°
$Sr_2H_4[Si(W_2O_7)_6]$ als:	25-Hydrat	21-Hydrat	15-Hydrat	14-Hydrat
Existenzgebiet:	unter 30°	über 30°	40°	über 50°
$Cu_2H_4[Si(W_2O_7)_6]$ als:	27-Hydrat	25-Hydrat	14-Hydrat	
Existenzgebiet:	bei 10°	10° bis 40°	über 40°	
$Cr_4H_{12}[Si(W_2O_7)_6]_3$ als:	29-Hydrat	27-Hydrat	18-Hydrat	
Existenzgebiet:	unter 25°	bei 25°	über 30°	

Über den Isomorphismus der 12-Wolframsäuresilicate mit den Wolframsäurephosphaten, -boraten, -aquaten usw. s. S. 994/995.

Diese vierbasischen 12-Wolframsäuresilicate bilden gut kristallisierende Doppelsalze mit Nitraten, z. B.:

$$3Na_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 4NaNO_3 \cdot 13H_2O$$
$$Ca_2H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 13H_2O.$$

Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf die Lösungen der vierbasischen Salze werden zwei- und dreibasische Salze erhalten, z. B. das monokline Kaliumsalz $K_3H_5[Si(W_2O_7)_6] \cdot 12H_2O$ und das trikline Natriumsalz $Na_2H_6[Si(W_2O_7$ $\cdot 14H_2O$.

Achtbasische Neutralsalze hat Marignac unmittelbar aus Lösungen von Parawolframaten, die mit Kieselsäure abgesättigt waren, erhalten. Allerdings kristallisierten diese Salze sehr schlecht nur aus sirupösen Laugen, und die erhaltenen Analysenwerte sind nicht eindeutig. Erneute Untersuchungen (Kehrmann, Jaenicke, Brauer[238]) des am besten charakterisierten Kaliumsalzes $K_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 14H_2O$ ergaben in Übereinstimmung mit derselben Verbindung, die durch Zusatz von 2 Mol K_2CO_3 zu 1 Mol $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$ erhalten war, daß tatsächlich das Kaliumsalz der 10-Wolframsäurekieselsäure (s. weiter unten) $K_7\left[Si\begin{matrix}OH\\(W_2O_7)_5\end{matrix}\right] \cdot 11H_2O$ vorlag, das sich unter Hydrolyse des 12-Wolframsäuresilicatanions gebildet hatte. Darauf stimmen auch die Analysenwerte von Marignac.

Ein wahres achtbasisches Neutralsalz scheint das durch doppelte Umsetzung mit Mercuronitrat in blaßgelben, schwerlöslichen Blättchen erhaltene Quecksilbersalz

$$Hg_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 5H_2O$$

zu sein.

Die freie 12-Wolframsäurekieselsäure erhält man aus den konzentrierten wässerigen 12-Wolframsäuresilicatlösungen am besten durch Ausschütteln mit Äther und Salzsäure nach Drechsel. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das 28-Hydrat $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ in großen Oktaedern aus, das bei 28,5° sich in das rhombische 22-Hydrat umwandelt. Dieses erhält man demgemäß, indem man entweder die Säure in der Wärme kristallisieren läßt, oder das 28-Hydrat auf über 33° erwärmt, wobei es zu schmelzen beginnt, und das dabei als Bodenkörper entstehende 22-Hydrat abzentrifugiert. Auch aus mineralsauren Lösungen kristallisiert das 22-Hydrat; es schmilzt bei 53°. Aus konzentrierten wässerigen Lösungen der Säure wird durch rauchende Salzsäure (von der Dichte 1,19) in dünnen Prismen ein 15-Hydrat $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 15H_2O$ ausgefällt. Das Anion der Säure ist gegen Hydrolyse sehr beständig; die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,05 n-Lösung ist $[H^{\cdot}] = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ (Brauer[238]).

Iso-12-Wolframsäuresilicate. Schon Marignac beobachtete die Bildung isomerer 12-Wolframsäuresilicate, die er als „Wolframsilicate" von den „Silicowolframaten" unterschied (s. S. 987). Durch Eindampfen einer Lösung von 10-Wolframsäurekieselsäure (s. unten) mit verdünnter Salzsäure wird diese in Kieselsäure-Gel und Iso-12-Wolframsäurekieselsäure $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 20H_2O$, die in triklinen Prismen kristallisiert, zersetzt. Da die 10-Wolframsäurekieselsäure sehr schwer zugänglich und schlecht definiert ist, ist dieses Verfahren von Marignac sehr unzuverlässig. Nach Copaux[238]) enthält eine Säurelösung, die erhalten ist durch Ausschüttelung mit Äther und Schwefelsäure aus einer auf dem Wasserbade erhitzten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Natriumwolframat und Natriumsilicat, neben geringen Mengen 12-Wolframsäurekieselsäure größere Mengen der Isosäure. Neutralisiert man diese Lösung mit 2 Mol K_2CO_3 auf 1 Mol SiO_2, so kristallisiert zuerst das schwerer lösliche hexagonale Wolframsäuresilicat $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$, dann das rhombische Kaliumsalz der Isosäure $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 7H_2O$ aus; aus dieser Fraktion wird nach Drechsel die Säure erhalten.

Man kann auch die gemischten Kristalle der beiden Kaliumsalze auf 40° erwärmen, wobei das $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$ unter Verwitterung zu einem Pulver zerfällt, das von dem unverwitterten Isosalz abgesiebt wird (Copaux[238]).

Eine weitere Darstellungsmethode der Isoverbindungen beruht darauf, daß bei Zusatz von Bariumchloridlösung zu einer in der Siedehitze mit Kieselsäuregel abgesättigten Ammoniumparawolframatlösung, die 10-Wolframsäuresilicat enthält, ein farbloses schweres Öl ausfällt, das bei längerer Berührung mit der Lauge in ein feines Kristallpulver, das achtbasische Bariumsalz der Isosäure übergeht $Ba_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 27H_2O$ (Jaenicke[238]).

Die Eigenschaften der Isosäure unterscheiden sich, soweit sie untersucht sind, außer in der Kristallform und dem Wassergehalt nicht von denen der 12-Wolframsäurekieselsäure. Umwandlungen der Isomeren ineinander sind nur bei einem Kaliumsalz beobachtet. Das Salz der Isosäure $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 7H_2O$ soll beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr bei 150° allmählich in das isomere $K_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$ übergehen (Copaux). Über die Erklärung der Isomerie s. S. 987.

Außer den bisher angeführten Salzen sind beschrieben (Marignac):

$(NH_4)_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 6H_2O$,

$(NH_4)_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 16H_2O$,

$K_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 20H_2O$,
$Na_4H_4[Si(W_2O_7)_6] \cdot 10H_2O$.

Es existieren also in dieser Reihe achtbasische Neutralsalze.

10-Wolframsäuresilicate entstehen, wie oben angeführt, durch vorsichtige Hydrolyse der 12-Wolframsäuresilicate und auch bei Versuchen, die achtbasischen Neutralsalze der 12-Wolframsäurekieselsäure darzustellen. Bei Absättigung einer Lösung von Ammoniumparawolframat mit Kieselsäuregel unter vorsichtigem Ersatz des verdampfenden Ammoniaks (Marignac, Copaux, Jaenicke[238])) entstehen undeutliche, kleine, in warmem Wasser leicht lösliche Prismen von $(NH_4)_8\left[Si\begin{matrix}O\\(W_2O_7)_5\end{matrix}\right] \cdot 8H_2O$. Aus diesem Salz wird durch Ausschütteln mit Äther und Säure eine Lösung erhalten, die beim Einengen die „Säure" als amorphes Glas ergeben soll; doch erscheint ihre Existenz sehr zweifelhaft. Dieselbe amorphe Masse wurde durch Umsetzung der aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat gewonnenen Fällung mit Salzsäure erhalten (Marignac).

Die durch Neutralisation dieser freien Säure mit Basen erhaltenen Salze sind sämtlich schlecht charakterisiert. Dagegen erhält man bei Einwirkung von Carbonaten auf die vierbasischen 12-Wolframsäuresilicate die Salze $K_7\left[Si\begin{matrix}OH\\(W_2O_7)_5\end{matrix}\right] \cdot 11H_2O$ und das in Tafeln kristallisierende Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_7\left[Si\begin{matrix}OH\\(W_2O_7)_5\end{matrix}\right] \cdot 9H_2O$ (Kehrmann, Jaenicke) (s. oben S. 1042).

Außer diesen Verbindungsreihen sind gelegentlich, allerdings ohne Angabe reproduzierbarer Versuchsbedingungen, Salze anderer Zusammensetzung wie $2K_2O \cdot 2H_2O \cdot SiO_2 \cdot 11WO_3 \cdot 10H_2O$ oder $4K_2O \cdot SiO_2 \cdot 11WO_3 \cdot 14H_2O$ beschrieben (Marignac).

Molybdänsäure-Vanadinsäuresilicate und **Wolframsäure-Vanadinsäuresilicate**[239]). Während Vanadinsäuresilicate nicht existenzfähig zu sein scheinen, entstehen aus sauren Lösungen, die neben Silicaten und Vanadaten Molybdate oder Wolframate enthalten, die also durch Einwirkung von V_2O_5 auf Molybdänsäuresilicate oder Wolframsäuresilicate oder auf irgendeinem anderen Wege entstehen, sehr schön kristallisierte, braunrote bis gelbrote Salze, die vielfach isomorphe Reihen zu bilden scheinen.

Bei den molybdänsäurehaltigen Verbindungen wurden erhalten die Reihen:

$3R_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 9MoO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10MoO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 11MoO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 15MoO_3 \cdot xH_2O$ ($R = K, NH_4$; $R_2 = Ba$).

Die Verbindungen gehen vielfach durch bloßes Umkristallisieren ineinander über. Die Darstellungen sind nicht in allen Fällen reproduzierbar und bedürfen ebenso wie die analytische Identifizierung der Nachprüfung. Die beständigen Verbindungen der zweiten Reihe können als Salze eines 10-Molybdänsäure-2-Vanadinsäuresilicatanions betrachtet werden, als

$$R_6H_2\left[Si\begin{matrix}(V_2O_6)\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right] \cdot (x-1)H_2O.$$

Die Formeln der dritten und vierten Reihe stehen mit der Koordinationstheorie nicht in Einklang.

Bei den wolframsäurehaltigen Verbindungen wurden erhalten die Reihen:

$3R_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 9WO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 10WO_3 \cdot xH_2O$,
$7R_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot xH_2O$ ($R = K, NH_4$; $R_2 = Ba$).

Die Formulierung der zweiten Reihe, deren Verbindungen besonders beständig sind, würde der oben für die Molybdänsäureverbindung angegebenen entsprechen. Die Verbindungen der dritten Reihe sind vielleicht Gemische von

$$R_6H_2\left[Si\begin{matrix}(V_2O_6)\\(W_2O_7)_5\end{matrix}\right] \cdot (x-1)\,H_2O \quad \text{und} \quad R_8\left[Si\begin{matrix}(V_2O_6)_2\\(W_2O_7)_4\end{matrix}\right] \cdot xH_2O.$$

Heteropolytitanate. Molybdänsäuretitanate[240]). Durch Einwirkung von Titanammoniumfluorid auf Lösungen von Ammoniumparamolybdat erhielt Péchard[240]) gelbe Oktaeder von $(NH_4)_4H_4[Ti(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$, aus dem sich die freie Säure $H_8[Ti(Mo_2O_7)_6] \cdot 18H_2O$ und ein Kaliumsalz darstellen lassen soll. Diese Verbindungen sind aber sehr wahrscheinlich Molybdänsäuresilicate, da das Titanammoniumfluorid meist Siliciumammoniumfluorid enthält. Wendet man siliciumfreie Titanverbindungen an, so bilden sich keine Heteropolytitanate (unveröffentlichte Beobachtung[241])).

Wolframsäuretitanate[242]). Die Existenz dieser Verbindungen, von denen sich nach Lecarme[242]) entsprechend den 12-Wolframsäuresilicaten und 10-Wolframsäuresilicaten zwei Reihen bilden sollen, hat sich nicht bestätigen lassen.

Aus Lösungen von Titandioxydhydrat in Chromsäure kristallisiert nach Zusatz von Ammoniak das Chromsäuretitanat $(NH_4)_2H_2[TiO(CrO_4)_3]$ aus[243]).

Zu den Heteropolytitanaten sind ferner zu zählen die Schwefelsäuretitanate, Phosphorsäuretitanate, Oxalsäuretitanate, Weinsäuretitanate usw. Diese sind eingehend behandelt in diesem Handbuch, Band III, 2, S. 443ff. Ebenso die Oxalsäurepertitanate Bd. III, 2, S. 451.

Heteropolyzirkonate. Durch Einwirkung von Zirkoniumalkalifluoriden auf Paramolybdate sollen nach Péchard[246]) 12-Molybdänsäurezirkonate $2R_2O \cdot 2H_2O \cdot ZrO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ ($R = K, NH_4$) entstehen. Bei Anwendung siliciumfreier Zirkoniumpräparate entstehen solche Verbindungen nicht.

Aus Lösungen von $Zr(OH)_4$ in Parawolframaten erhielt Hallopeau[244]) 10-Wolframsäurezirkonate $4R_2O \cdot ZrO_2 \cdot 10WO_3 \cdot xH_2O$ ($R = K, NH_4$). Nach anderen Beobachtungen löst sich $Zr(OH)_4$ überhaupt nicht in Parawolframatlösungen.

Schwefelsäurezirkonate, Phosphorsäurezirkonate, Oxalsäurezirkonate, Weinsäurezirkonate s. dieses Handbuch, Band III, 2, S. 510ff.

Heteropolystannate. Molybdänsäurestannate[245]). Eine kalt gesättigte Lösung von 1 Mol Ammoniumparamolybdat und 1 Mol $(NH_4)_2SnCl_6$ gibt beim Aufkochen einen weißen, mikrokristallinischen, aus Wasser unzersetzt umkristallisierbaren Niederschlag von $(NH_4)_8[Sn(Mo_2O_7)_6] \cdot 20H_2O$.

Vanadinsäurestannate[51]). Ganz entsprechend der Bildung der Vanadinsäuretellurite (s. S. 1012) entstehen bei Zusatz von Zinntetrachlorid zu Lösungen von Natriumorthovanadat und nachheriger Neutralisation gelbe, offenbar kolloide Niederschläge, deren Zusammensetzung zwischen $Na_2O \cdot 3SnO_2 \cdot V_2O_5 \cdot xH_2O$ und $Na_2O \cdot 4SnO_2 \cdot V_2O_5 \cdot xH_2O$ schwankt. Aus den Lösungen dieser Niederschläge in heißer konzentrierter Natronlauge scheiden sich weiße Kristallnadeln wechselnder Zusammensetzung und mit sehr hohem

Wassergehalt aus. Ihre Zusammensetzung ändert sich beim Umkristallisieren. Sie schwankt in den verschiedensten molekularen Verhältnissen zwischen den Formeln $Na_2SnO_3 \cdot 3Na_3VO_4 \cdot 32H_2O$ und $Na_2SnO_3 \cdot 6Na_3VO_4 \cdot 80H_2O$.

Diese Stoffe enthalten unzweifelhaft keine Heteropolyanionen, da sie nur in stark alkalischen Lösungen sich bilden (s. S. 981). Dasselbe gilt für entsprechend dargestellte Arsensäurestannate und Phosphorsäurestannate, die ganz dieselben Eigenschaften wie die Vanadinsäurestannate haben. Bei den Phosphorsäureverbindungen ließ sich zeigen, daß innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes der Gehalt der aus gemischten stark alkalischen Lösungen von Natriumphosphat und Natriumstannat erhaltenen Kristalle an Stannat eine stetige Funktion des Stannatgehaltes der Lösungen ist. Die Zusammensetzung der Kristalle entspricht nicht einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, und der Verlauf der Kurve, die das Molekularverhältnis $SnO_2 : P_2O_5$ in den Bodenkörpern in Abhängigkeit von dem SnO_2-Gehalt der Lösung darstellt, ist der einer Adsorptionsisotherme[246]). Es sind daher diese Stoffe nicht als definierte chemische Verbindungen anzusehen.

Heteropolycerate[247]). Bei Zusatz einer Cerisalzlösung zu einer Lösung von Ammoniumparamolybdat fällt ein weißgelber Niederschlag aus, der beim Kochen sich erst mit gelber Farbe löst, um dann in einen tiefgelben kristallinischen Niederschlag des 12-Molybdänsäurecerates $(NH_4)_8[Ce(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$ überzugehen. Durch Einwirkung verdünnter Säure erhält man hieraus $(NH_4)_6H_2[Ce(Mo_2O_7)_6] \cdot 10H_2O$ und durch doppelte Umsetzung das tiefgelbe amorphe Silbersalz $Ag_8[Ce(Mo_2O_7)_6]$.

Heteropolythorate[248]). Bei Zusatz von Thoriumsulfatlösungen zu Lösungen von Ammonium- oder Natriumparamolybdat und Aufkochen werden die mikrokristallinischen 12-Molybdänsäurethorate $(NH_4)_8[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 8H_2O$ und $Na_8[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 15H_2O$ erhalten. Durch doppelte Umsetzung entsteht hieraus das amorphe Silbersalz $Ag_8[Th(Mo_2O_7)_6]$; durch Einwirkung verdünnter Säuren die sauren Salze $(NH_4)_6H_2[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 11H_2O$ und $Na_6H_2[Th(Mo_2O_7)_6] \cdot 17H_2O$.

Außer den bisher angeführten Elementen aus der vierten Gruppe des periodischen Systems bilden noch das vierwertige Mangan und Platin Zentralatome von Heteropolyanionen.

Heteropolymanganite. Molybdänsäuremanganite[249]). Durch Absättigung von Alkalipolymolybdatlösung mit frisch gefälltem Manganihydroxyd oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd, Alkalipersulfaten oder Alkalipermanganaten auf gemischte Lösungen von Alkalimolybdaten und Manganosalzen oder endlich bei vorsichtiger Reduktion gemischter Lösungen von Alkalimolybdaten und Alkalipermanganaten durch Schwefeldioxyd, wurden tiefpurpurrote Lösungen erhalten, aus denen sehr schön kristallisierte rote Salze sich ausschieden. Dargestellt sind Kalium-, Ammonium- und Natriumsalze und Doppelsalze. Sämtliche Verbindungen enthalten höherwertiges Mangan, die meisten vierwertiges, einige etwas niedrigerwertiges, von dem ein Teil als zweiwertiges Kation fungieren soll (Friedheim[249])), so daß nach dieser Annahme stets vierwertiges Mangan den Kern des Heteropolyanions bilden würde. Im übrigen ist die Zusammen-

setzung der Verbindungen trotz ihrer individuellen Kristallform eine wechselnde, und die Darstellungsbedingungen bestimmter Salze sind noch nicht in reproduzierbarer Weise ermittelt. Erhalten sind Verbindungen der Zusammensetzung:

$2R_2O \cdot MnO_2 \cdot 7MoO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 8MoO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 9MoO_3 \cdot xH_2O$,
$3R_2O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot xH_2O$,
$4R_2O \cdot MnO_2 \cdot 10MoO_3 \cdot xH_2O$,
$4R_2O \cdot MnO_2 \cdot 11MoO_3 \cdot xH_2O$
($R = K$, Na, NH_4, $R_2 = Mn$).

12-Molybdänsäuremanganite des gesättigten Grenztypus waren bisher nicht darstellbar. Am leichtesten zugänglich und am beständigsten scheinen die Salze zu sein, die 8 und 9 MoO_4-Radikale auf 1 Mn-Atom im Anion enthalten.

Wolframsäuremanganit[250]). Aus einer konzentrierten Lösung von 100 g Natriumwolframat und 5 g Manganosulfat, die mit 14 g Natriumpersulfat in der Siedehitze oxydiert wurde, kristallisierte in bichromatfarbigen Kristallen $3Na_2O \cdot MnO_2 \cdot 5WO_3 \cdot 18H_2O$.

Heteropolyplatinate[251]). Es sind eine größere Anzahl von Molybdänsäure- und Wolframsäureplatinaten beschrieben, die meistens durch Absättigung von Alkaliwolframaten oder Alkalimolybdaten mit $Pt(OH)_4$ oder Alkaliplatinaten erhalten sind. Es scheinen nur alkalische Wolframat- und Molybdatlösungen Platinhydroxyd zu lösen. Die Darstellung der beschriebenen, meist hellgelben Salze ist nicht reproduzierbar. Der Platingehalt der meisten Verbindungen ist sehr gering, so daß die Analysenwerte zu sehr komplizierten Formeln führen, wie $12Na_2O \cdot PtO_2 \cdot 30WO_3 \cdot 72H_2O$ oder $10K_2O \cdot PtO_2 \cdot 60MoO_3 \cdot 40H_2O$. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese vermeintlichen Verbindungen kolloides fein verteiltes Platinhydroxyd in Polymolybdaten oder Polywolframaten enthalten.

Heteropolyverbindungen mit dreiwertigen Zentralatomen.

Von den Komplexverbindungen der Elemente der dritten Reihe des periodischen Systems sind streng genommen nur die des Bors zu den Heteropolyverbindungen zu zählen, da z. B. die des Aluminiums bei dem amphoteren Charakter des Aluminiumoxydes ebensogut unter die komplexen Sauerstoffsalze zu klassifizieren sind. Die weitgehende Analogie in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften mancher Komplexsalze des Aluminiums, Chroms, dreiwertigen Eisens usw. mit den eigentlichen Heteropolysalzen gibt aber die Berechtigung, auch diese Verbindungen hier heranzuziehen.

Heteropolyborate. Trotz der großen Neigung der Borsäure zur Selbstkomplexbildung (s. d. Handbuch, Band III, 1, S. 31 ff.) sind von gut charakterisierten Heteropolyboraten nur die Wolframsäureborate bekannt.

Wolframsäureborate[252]). Es existieren nur Verbindungen der gesättigten Grenzreihe 12-Wolframsäureborate, und zwar wie bei den Wolframsäuresilicaten in zwei isomeren Reihen (über die Isomerie s. S. 987). Zur Darstellung der freien Säuren wird eine Lösung von 100 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 150 g Borsäure in 400 bis 500 ccm Wasser gekocht, bis eine Probe

mit Salzsäure versetzt keine Wolframsäure mehr ausfallen läßt. Die erkaltete Lösung wird von der aus Borsäure und Natriumborat bestehenden Kristallmasse abgesaugt, erneut mit 70 g Borsäure versetzt, konzentriert, von der beim Erkalten entstehenden Kristallmasse nochmals abgesaugt und nach Versetzen mit dem zwei- und dreifachen Volumen 33 proz. Schwefelsäure mit Äther nach Drechsel ausgeschüttelt (Copaux[252]).

Aus der wässerigen Lösung des Ätherextraktes erhält man neben überwiegenden Mengen von großen tetragonalen Pseudooktaedern der 12-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ kleinere Mengen hexagonaler Nadeln der Iso-12-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$, die man durch Schlämmen bequem trennen kann.

Die erste Säure beginnt bei 45^0 zu schmelzen und schmilzt vollständig bei 51^0. Sie ist isomorph den 28-Hydraten der anderen gesättigten Heteropolysäuren. Aus ihren konzentrierten Lösungen wird durch konzentrierte Salpetersäure als mikrokristallinischer Niederschlag ein 10-Hydrat gefällt. Die Wasserstoffionenkonzentration (Brauer[238]) einer 0,05 n-Lösung ist $[H^{\cdot}] = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ (für Borsäure $[H^{\cdot}] = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$).

Die Iso-12-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ hat keinen definierten Schmelzpunkt; sie zersetzt sich beim Erhitzen. Sie ist nicht in die isomere Säure überführbar. Copaux erteilte ihr ursprünglich die Formel $6H_2O \cdot B_2O_3 \cdot 28WO_3 \cdot 56H_2O$. Durch Zusatz von geringen Mengen von Basen zu der Säure will Copaux ein Kalium- und ein Bariumsalz erhalten haben, deren Verschiedenheit von den entsprechenden Salzen der isomeren Säure noch nicht einwandfrei erwiesen erscheint.

Durch Zusatz von 5 Mol Alkalihydroxyden oder der äquivalenten Menge von Carbonaten zu einem Mol der Säure $H_9[B(W_2O_7)_6 \cdot 28H_2O$ erhält man sehr gut kristallisierende fünfbasische Salze: $R_5H_4[B(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O$ ($R = Li, Na, K, NH_4, Ag$; $R_2 = Ca, Ba, Mg, Ni, Cu, Cd$).

Über den Isomorphismus der Alkalisalze mit den entsprechenden Wolframsäuresilicaten usw. s. S. 995ff., ebenso über die optische Aktivität dieser Salze. Das äquivalente Leitvermögen des Natriumsalzes $Na_5H_4[B(W_2O_7)_6] \cdot 27H_2O$ bei 25^0 beträgt (Rosenheim und Schwer[252]):

v:	32	64	128	256	512	1024 $l/_5$ Mol
λ:	183,9	196	203,2	213,6	225,3	235,3 rez. Ohm

$$\Delta_{1024-32} = 51{,}4.$$

Trotzdem diese Leitfähigkeitswerte annähernd die eines fünfbasischen Neutralsalzes sind, zeigt die Neutralisationskurve, daß noch weitere H-Kationen des Natriumsalzes, und zwar mindestens zwei, durch Alkali neutralisierbar sind (Schwer[252]). Aus einer mit 4 Mol NaOH versetzten Lösung des Natriumsalzes wird durch Guanidiniumchlorid das kristallisierte sechsbasische Guanidiniumsalz $(CN_3H_6)_6H_3[B(W_2O_7)_6]$ gefällt. Durch Fällung einer Lösung des Natriumsalzes mit Mercuronitrat wird das kristallinische neunbasische Quecksilbersalz $Hg_9[B(W_2O_7)_6] \cdot 12H_2O$ erhalten (Copaux[252]).

Über die Heteropolyborate organischer Säuren, insbesondere Weinsäureborate, Zitronensäureborate, Salicylsäureborate s. dieses Handbuch, Band III, 1, S. 41.

Heteropolyverbindungen von Al^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III}, Rh^{III}.

Diese dreiwertigen Elemente mit amphoteren Eigenschaften bilden eine Anzahl von Verbindungen mit Molybdaten und auch mit Wolframaten, bei

denen die komplexe Natur der Anionen teilweise schon frühzeitig erkannt wurde. Sie sind nach der Auffassung der Koordinationstheorie Heteropolyaluminate, -chromite usw., die höchstens sechs Molybdänsäure- oder Wolframsäureradikale in zweiter Sphäre enthalten, also dem Parawolframat- bzw. Paramolybdattypus angehören. Entsprechend der Dreiwertigkeit der Zentralatome sind sie Salze hypothetischer neunbasischer Säuren $H_9[M^{III}(XO_4)_6]$ ($M = Al, Cr, Fe^{III}$ usw.; $X = Mo, W$) und schließen sich damit der 12-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6]$ unmittelbar an.

6-Molybdänsäurealuminate, -chromite und -ferrite[253]). Versetzt man eine Lösung von Ammonium- oder Kaliumparamolybdat allmählich mit Aluminium-, Chrom- oder Ferrisulfatlösung, so lange die zuerst entstehenden amorphen Niederschläge beim Umrühren sich lösen, so fallen nach kurzer Zeit die Heteropolysalze als mikrokristallinische, aus viereckigen Täfelchen bestehende Niederschläge aus. Die Aluminate und Ferrite sind farblos, die Chromite hellrosafarben. Wie die Konstitutionswasserbestimmungen beweisen, liegen übereinstimmend dreibasische Salze neunbasischer Säuren der Formel $R_3H_6[M^{III}(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ ($R = NH_4$, K; $M^{III} = Al$, Cr, Fe) vor.

Äquivalentes Leitvermögen von $K_3H_6[M(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ ($M = Al$, Cr, Fe) bei 25° (Rosenheim und Schwer[253])):

	v:	32	64	128	256	512	1024 $l/^1/_3$ Mol
Aluminat	λ:	97,4	105,9	113,3	121,0	130,9	140,0 rez. Ohm
							$\Delta_{1024-32} = 42{,}6$
Chromit	λ:	97,9	106,6	114,3	121,8	131,2	140,3 rez. Ohm
							$\Delta_{1024-32} = 42{,}4$
Ferrit	λ:	97,8	103	115,6	124,1	136,9	153,8 rez. Ohm
							$\Delta_{1024-32} = 56{,}0$.

Die Aluminate und Chromite sind in wässeriger Lösung gegen Hydrolyse beständig, die Ferrite werden leichter hydrolytisch zersetzt. Durch Umsetzung einer Lösung des Natrium-6-Molybdänsäurechromites mit Guanidiniumchlorid sowie mit Bariumchlorid und Ammoniak werden die vierbasischen Salze $(CN_3H_6)_4H_5[Cr(MoO_4)_6] \cdot 6H_2O$ und $Ba_2H_5[Cr(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$ erhalten.

6-Molybdänsäurekobaltite[254]) entstehen durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffperoxyd oder Persulfaten auf gemischte Lösungen von Paramolybdaten und Kobaltosalzen. Die tiefgrün gefärbten Salze entsprechen teilweise in ihrer Zusammensetzung den Aluminaten usw.:

$$R_3H_6[Co(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O \quad (R = NH_4, K).$$

Daneben wurden noch die ebenfalls tiefgrün gefärbten 5-Molybdänsäurekobaltite

$$(NH_4)_2H_6\left[Co\begin{matrix}OH\\(MoO_4)_5\end{matrix}\right] \cdot 7H_2O, \qquad K_3H_5\left[Co\begin{matrix}OH\\(MoO_4)_5\end{matrix}\right] \cdot 3H_2O$$

und ein entsprechendes Bariumsalz erhalten.

6-Molybdänsäurerhodite[255]). Die Rhodite werden durch Einwirkung von Rhodiumchlorid auf Paramolybdate als bernsteingelbe Tafeln erhalten: $R_3H_6[Rh(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ ($R = K$, NH_4).

Die Existenz von Molybdänsäuremanganiten ist noch nicht bestimmt erwiesen; es bilden sich hier scheinbar nur Heteropolyverbindungen des vierwertigen Mangans (s. S. 1046). Einige dieser Verbindungen enthalten auch niedrigerwertiges, möglicherweise also auch dreiwertiges Mangan.

Durch Zusatz der Lösungen von Salzen der dreiwertigen Metalle der Ceriterden, des Cers, Lanthans, Neodyms, Praseodyms und Samariums zu Lösungen von Ammoniumparamolybdat werden schön kristallisierende Heteropolymolybdate erhalten, bei denen die Ceritmetalle Bestandteile der komplexen Anionen sind[256]). Die Analysen ergaben die Formel $3(NH_4)_2O \cdot Me^{III}_2O_3 \cdot 14MoO_3 \cdot 24H_2O$. Diese steht, worauf hingewiesen sei, der Formel $(NH_4)_3H_6[Me^{III}(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ sehr nahe. Die Cerite sind gelbrot gefärbt, die anderen haben die Eigenfärbung der betreffenden Ceritmetalle.

6-Wolframsäureferrite[257]). Setzt man zu einer siedenden Lösung von Natriumparawolframat Eisenchloridlösung, so löst sich ein zuerst entstehender Niederschlag wieder auf, und aus der farblosen Lösung scheiden sich bei Zusatz von NH_4Cl, KCl, $(CN_3H_6)Cl$ hellgelbe, mikrokristallinische Niederschläge ab von der Zusammensetzung:

$$R_4H_5[Fe(WO_4)_6] \cdot xH_2O \quad (R = NH_4,\ K,\ CN_3H_6).$$

Das äquivalente Leitvermögen von $K_4H_5[Fe(WO_4)_6] \cdot 9H_2O$ bei 25° beträgt (Rosenheim und Schwer[252])):

v:	32	64	128	256	512	1024 l/¼ Mol
λ:	78,1	88,4	97,3	105,7	116,7	125,9 rez. Ohm

$$\Delta_{1024-32} = 47{,}8.$$

6-Wolframsäuremanganite[258]). Durch lang andauerndes Kochen von Ammoniumparawolframatlösung mit frisch dargestelltem Mn_2O_3 entsteht eine rote Lösung, aus der $(NH_4)_4H_5[Mn(WO_4)_6] \cdot 9H_2O$ in dunkelroten Oktaedern kristallisiert.

Wolframsäurealuminate[259]) sind angeblich durch langes Kochen von Ammoniumparawolframatlösung mit $Al(OH)_3$ erhalten. Die beschriebenen „halbdurchscheinenden" amorphen Massen scheinen keine definierten chemischen Verbindungen zu sein.

Ebensowenig ist die Einheitlichkeit zahlreicher anderer, angeblich komplexer Wolframate erwiesen, die teils außer den angeführten dreiwertigen Elementen, teils neben ihnen in allen möglichen Variationen die dreiwertigen Metalle der Ceriterden sowie Wismut und dreiwertiges Nickel enthalten sollen[258, 259]).

Heteropolyverbindungen mit der Zentralgruppe H_2 oder mit zweiwertigen Zentralatomen.

Heteropolyaquate.

Der Isomorphismus der Metawolframate mit zahlreichen Heteropolysalzen sowie die spezifischen Komplexreaktionen dieser Salzreihe führten zu der Annahme, daß auch diese Verbindungen Salze eines Heteropolyanions, einer hypothetischen „Aquosäure" $H_{10}[H_2O_6]$, des 12-Wolframsäureaquatanions seien[75]) (s. S. 984). Diese Annahme ließ sich experimentell stützen und zunächst auf eine Anzahl anderer Wolframatreihen, dann auf Polymolybdate und -vanadate ausdehnen. Sie ist dann weiterhin anwendbar zur Erklärung der bis dahin in bezug auf ihre Struktur unverständlichen Vanadinsäuremolybdate und -wolframate, die damit als Molybdänsäurevanadinsäureaquate und Wolframsäurevanadinsäureaquate zu den Heterotrireihen zählen.

Molybdänsäureaquate[260]. 12-Molybdänsäureaquate. Sowohl die Oktomolybdate $R_2Mo_8O_{25} \cdot xH_2O$ wie die Tetramolybdate $R_2Mo_4O_{13} \cdot xH_2O$ (vgl. S. 637) enthalten Konstitutionswasser, das zum Teil Bestandteil des Anions ist. Sie werden demgemäß als Salze des Heteropolyanions $[H_2(Mo_2O_7)_6]^x$ betrachtet, und zwar sind die Salze der ersten Reihe dreibasisch, die der zweiten sechsbasisch:

$$R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O, \quad R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$$
$$(R = K, Na, NH_4, CN_3H_6; \; R_2 = Ca, Ba).$$

Die freie Säure dieser Salzreihen ist nicht darstellbar, ebensowenig höherbasische Neutralsalze; bei Versuchen, diese zu erhalten, tritt hydrolytische Spaltung des Heteropolyanions ein. Dagegen kennt man einige Hexamolybdate $Na_2Mo_6O_{19} \cdot 6H_2O$ und $(NH_4)_2Mo_6O_{19} \cdot 5H_2O$, die wahrscheinlich als vierbasische Salze derselben 12-Molybdänsäureaquosäure

$$R_4H_6[H_2(Mo_2O_7)_6] \cdot xH_2O$$

aufzufassen sind.

6-Molybdänsäureaquate. Die Paramolybdate $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ enthalten ebenfalls konstitutiv gebundenes Wasser und werden als fünfbasische Salze eines 6-Molybdänsäureaquatanions $[H_2(MoO_4)_6]^x$ betrachtet. Die Dimolybdate sind sechsbasische, die Trimolybdate vierbasische Salze desselben Anions:

Dimolybdate: $R_6H_4[H_2(MoO_4)_6] \cdot xH_2O$,
Paramolybdate: $R_5H_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot xH_2O$,
Trimolybdate: $R_4H_6[H_2(MoO_4)_6] \cdot xH_2O$.

Das 12-Molybdänsäureaquatanion ist stärker komplex als das 6-Molybdänsäureaquatanion. Qualitativ unterscheiden sich die Verbindungsreihen beider Anionarten dadurch, daß die Erdalkali- und manche Metallsalze der 12-Molybdänsäurereihen löslich und gut kristallisierbar, die der 6-Molybdänsäurereihen unlöslich und meist amorph sind.

Wolframsäureaquate[75, 261]. Die Metawolframate $R_2W_4O_{13} \cdot xH_2O$ sind als 12-Wolframsäureaquate sechsbasische Salze des Heteropolyanions $[H_2(W_2O_7)_6]^x$:

$$R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot xH_2O.$$

Die Konstitutionswasserbestimmungen zahlreicher Salze bestätigen diese Annahme, ebenso ihr Isomorphismus mit analogen Salzen anderer Heteropolysäuren. Höherbasische Salze des 12-Wolframsäureaquatanions lassen sich nicht darstellen, da sonst hydrolytische Spaltung des Anions eintritt. Nur ein Doppelsalz von Mercuronitrat mit einem achtbasischen Mercuro-12-Wolframsäureaquat[262]) fällt als kristallinischer Niederschlag bei Zusatz salpetersaurer Mercuronitratlösung zur Lösung der freien Säure aus; $Hg_8H_2[H_2(W_2O_7)_6] \cdot HgNO_3 \cdot 12H_2O$. Auch sonst haben die 12-Wolframsäureaquate eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von kristallisierten Doppelsalzen mit Nitraten. Es sind dargestellt[263]):

$$(NH_4)_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 4NH_4NO_3,$$
$$Na_6H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 4NaNO_3 \cdot 3H_2O,$$
$$Pb_3H_4[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 3Pb(NO_3)_2 \cdot 20H_2O.$$

Die freie Säure ist nur als $H_{10}[H_2(W_2O_7)_6] \cdot 22H_2O$ bekannt, das den 22-Hydraten der anderen Heteropolysäuren isomorph ist. Die Wasserstoffionenkonzentration einer 0,05 n-Lösung ist $[H^+] = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ (Brauer[238])).

6-Wolframsäureaquate. Die Parawolframate $5R_2O \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ können analog den Paramolybdaten als 6-Wolframsäureaquate $R_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot$

xH_2O aufgefaßt werden. Der Gehalt an Konstitutionswasser stimmt vielfach mit dieser Annahme überein. Für andere ergibt sich die komplizierte Formel des Anions:

$$\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_3\\ H_2(WO_4)_3(WO_4)_3H_2\end{matrix}\right]^{XIV}$$

Die Anwendbarkeit dieser Formulierung auf die anderen Polywolframate ist noch zu prüfen.

Vanadinsäureaquate[264]). Die Polyvanadate (s. dieses Handbuch, Bd. III, 3, S. 769ff.), die nach Düllberg zum Teil als Salze einer Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ angesehen wurden, können analog den Molybdänsäure- und Wolframsäureaquaten von einer 6-Vanadinsäureaquosäure $H_4[H_2(VO_3)_6]$ abgeleitet werden. Die Konstitutionswasserbestimmungen unterstützen diese Annahme.

Molybdänsäure-Vanadinsäureaquate[265]). Aus Lösungen, die Vanadate und Molybdate enthalten, kristallisieren Verbindungen von außerordentlich wechselnder Zusammensetzung aus. Sie werden erhalten, indem entweder wässerige Vanadatlösungen mit MoO_3 oder umgekehrt Molybdatlösungen mit V_2O_5 mehr oder weniger stark abgesättigt werden, oder indem gemischte Molybdat- und Vanadatlösungen angesäuert werden. Die erhaltenen, meist gut kristallisierten Verbindungen sind meist farblos oder gelblich bis zitronengelb gefärbt, nur einige wenige, sehr vanadiumreiche Verbindungen sind rot bis braunrot wie die stark sauren Vanadate. Unter den sehr zahlreichen in der Literatur beschriebenen Salzen, deren Zusammensetzung von Fall zu Fall wechselt, ohne daß sie stets reproduzierbar sind, kann man nur einige wenige Reihen von Salzen feststellen, so z. B.

$$\begin{aligned}
&3R_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot xH_2O \quad (R = NH_4, K),\\
&2\tfrac{1}{2}R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot xH_2O \quad (R = NH_4, K;\ R_2 = Ba),\\
&2R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot xH_2O \quad (R = Na, K),\\
&3R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 6MoO_3 \cdot xH_2O \quad (R = NH_4, K).
\end{aligned}$$

Die erste dieser Verbindungsreihen scheint nach den bisherigen Angaben die stabilste zu sein und bildet sich sehr leicht, auch beim bloßen Umkristallisieren mancher anders zusammengesetzter Salze. Nach den bei den Polymolybdaten, -wolframaten und -vanadaten gemachten Erfahrungen ist es wahrscheinlich, daß in diesen Verbindungen Heteropolyaquate vorliegen und daß nicht etwa Vanadium oder Molybdän als Zentralatom des Heteropolyanions fungiert. Nach dieser Annahme wären z. B. die Verbindungen der ersten Reihe wie

$$3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot 7H_2O \text{ als } (NH_4)_9H\left[H_2\begin{matrix}(V_2O_6)_3\\ (Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right] \cdot 9H_2O$$

zu betrachten. Die Salze der zweiten bis vierten Reihe enthielten etwa das Anion $\left[H_2\begin{matrix}(V_2O_6)\\ (Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right]^{VI}$ oder $\left[\begin{matrix}(V_2O_6)\\ H_2\,(Mo_2O_7)_3\\ O_2\end{matrix}\right]^{X}$.

Trotzdem die experimentellen Grundlagen für diese Annahme noch vollständig fehlen, ist sie doch nach den bei den anderen Heteropolyaquaten gemachten Erfahrungen unzweifelhaft zulässig; eine systematische Untersuchung aller dieser Verbindungen ist notwendig.

Wolframsäure-Vanadinsäureaquate[266]). Aus Lösungen von Wolframaten und Vanadaten, entweder durch Absättigung von wässerigen Para-

wolframatlösungen mit V_2O_5 oder durch Zusatz von Parawolframaten zu Metavanadaten, werden drei sehr gut kristallisierende Salzreihen erhalten:

1. die bichromatfarbige Reihe: $5R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 6WO_3 \cdot xH_2O$ ($R = NH_4$, K, Na),
2. die gelbrote Reihe: $2R_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4WO_3 \cdot xH_2O$ ($R = NH_4$, K, Na, CN_3H_6, Ag; $R_2 = Ba$, Sr, Ca),
3. die purpurrote Reihe: $5R_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 14WO_3 \cdot xH_2O$ ($R = NH_4$, K, Cs, CN_3H_6; $R_2 = Ba$).

Die ersten beiden Reihen verhalten sich wie Parawolframate: durch Salzsäure wird WO_3 ausgefällt; die dritte Reihe verhält sich wie ein Metawolframat. Sämtliche Salze enthalten konstitutiv gebundenes Wasser, das teilweise Bestandteil der Anionen ist. Es ergeben sich als wahrscheinlich die folgenden Strukturformeln:

für 1: $R_5H_2\left[H_2\begin{matrix}(WO_4)_3\\(VO_3)_3\end{matrix}\right] \cdot xH_2O$,

für 2: $R_4\left[H_2(VO_3)_2\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(VO_3)_2\end{matrix}H_2\right]R_4 \cdot xH_2O$, entsprechend der Parawolframatformel (S. 1052),

für 3: $R_{20}H_{14}\left\{\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(V_2O_6)_2\end{matrix}H_2\right]-W_2O_7-\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(V_2O_6)_2\end{matrix}H_2\right]-W_2O_7-\left[H_2\begin{matrix}(W_2O_7)_4\\(V_2O_6)_2\end{matrix}\right]\right\}$

eine komplizierte mehrkernige Formulierung mit „Brückenbindung“ (s. S. 990). Die Struktur der einzelnen Kerne entspricht der Struktur der 12-Wolframsäureaquate (Metawolframate). Die Konstitutionswasserbestimmungen stehen mit diesen Annahmen im Einklang.

Das äquivalente Leitvermögen von $R_8[H_4(W_2O_7)_4(VO_3)_4] \cdot 26H_2O$ bei 25° beträgt (Rosenheim und Pieck[266]):

	v: 32	64	128	256	512	1024 $l/^1/_8$ Mol	
Na-Salz	λ: 89,3	99,6	109,7	118,1	124,4	133,0 rez. Ohm	$\Delta_{1024-32} = 43{,}7$
Guanidiniumsalz	λ: 85,3	95,2	104,1	114,0	125,0	131,3 „	$\Delta_{1024-32} = 46{,}0$.

In den 6-Molybdänsäureaquaten ist die zentrale H_2-Gruppe des Heteropolyanions durch gewisse schwach elektropositive **Metallatome** ersetzbar. Es entstehen dabei Salze komplexer Molybdänsäuremetallanionen, die ebenso auf der Grenze zwischen eigentlichen Heteropolyverbindungen und komplexen Sauerstoffsalzen stehen wie die 6-Molybdänsäurechromite, -aluminate usw. Zu diesen Verbindungen gehören die 6-Molybdänsäurenickelate[267]), die als blauweiße Kristallpulver bei Einwirkung von Nickelsalzen auf Lösungen von Paramolybdaten entstehen. Sie entsprechen der Formel:

$R_4H_6[Ni(MoO_4)_6] \cdot xH_2O$ ($R = K$, NH_4, Ag; $R_2 = Ba$).

Das Guanidiniumsalz ist sechsbasisch: $(CN_3H_6)_6H_4[Ni(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$.

Ganz analog zusammengesetzt sind[268]):

das 6-Molybdänsäurecuprat $(NH_4)_4H_6[Cu(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$,

sowie die dreibasischen Salze

das 6-Molybdänsäuremanganit $(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6] \cdot 3H_2O$,

das 6-Molybdänsäurekobaltat $(NH_4)_3H_7[Co(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$.

Ähnliche Wolframsäuremetallanionen und Vanadinsäuremetallanionen sind bisher noch nicht beobachtet.

Literatur.

1) A. Rosenheim u. F. Kohn, Z. anorg. Chem. **69**, 247, 1911.

2) W. Gibbs, Proceed. Amer. Academ. **15**, 1, 1880; **16**, 109, 1880; Amer. Chem. Journ. **2**, 217, 281. 1880.

3) A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chemie, 3. Auflage, 1913, S. 126, 141.

4) R. Abegg u. G. Bodländer, Z. anorg. Chem. **20**, 486, 1899; R. Abegg, Z. anorg. Chem. **39**, 330, 1904; Z. phys. Chem. **69**, 6, 1909.

5) W. Prandtl, Z. f. Kristallogr. **40**, 392, 1905; Verbindungen höherer Ordnung zw. d. Oxyden RO_2 u. R_2O_5. Habilitationsschrift. München 1906.

6) A. Werner, Neuere Anschauungen usw., 3. Auflage, 1913, S. 142.

7) W. u. D. Asch, Die Silicate in chem. u. techn. Beziehung. Berlin 1911, S. 7.

8) A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **100**, 304, 1917.

9) C. Marignac, Compt. rend. **55**, 888, 1862; Ann. chim. pharm. **25**, 362, 1862; Oeuvre compl. III, S. 70.

10) J. Berzelius, Pogg. Ann. **6**, 369, 380, 1826; Lehrb. Bd. III, 1845, S. 1044.

11) Laurent, Compt. rend. **31**, 692, 1850.

12) L. Svanberg u. H. Struve, Journ. prakt. Chem. **44**, 257, 1848; Kongl. Vet. Akad. Handlingar för 1848; E. Zettnow, Pogg. Ann. **130**, 16 u. a. m., 1867.

13) F. Margueritte, Ann. chim. phys. [3] **17**, 475, 1846; Journ. prakt. Chem. **35**, 247, 1846; vgl. auch A. Laurent, Ann. chim. phys. [3] **21**, 54, 1847; Journ. prakt. Chem. **42**, 116, 1847.

14) F. Margueritte, Ann. chim. phys. [3] **17**, 481, 1846; C. Scheibler, Journ. prakt. Chem. **80**, 204, 1860; **83**, 302, 1861; Monatsber. preuß. Akad. d. W. 1860; D. Mendelejeff, Grundlagen d. mod. Chem., Berlin 1891, S. 973.

15) L. Svanberg u. H. Struve, Journ. prakt. Chem. **44**, 257, 291ff., 1848; H. Struve, Journ. prakt. Chem. **54**, 288, 1851.

16) Nutzinger, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. v. Wittstein, **4**, 549, 1855; Jahresber. 1855, S. 374; V. Eggertz, Journ. prakt. Chem. **79**, 496, 1860; L. Gmelin, Handb. d. Chem. Heidelberg 1844, Bd. II, S. 501; A. Lipowitz, Pogg. Ann. **109**, 135, 1860.

17) L. Svanberg u. H. Struve, Journ. prakt. Chem. **44**, 296, 1848.

18) H. Debray, Compt. rend. **46**, 1098, 1858; Journ. prakt. Chem. **76**, 160, 1868; Lieb. Ann. **108**, 256; Jahresber. 1858, S. 156.

19) H. Debray, Compt. rend. **66**, 702, 1868; Bull. soc. chim. [2] **10**, 369, 1858.

20) Fr. L. Sonnenschein, J. prakt. Chem. **53**, 339, 1851; Diss. Berlin 1851, S. 17.

21) M. Seligsohn, Journ. prakt. Chem. **67**, 470, 1856; Diss. Berlin 1856.

22) H. Debray, Bull. soc. chim. [2] **10**, 370, 1851; Compt. rend. **66**, 702, 1868.

23) C. Scheibler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 801, 1872; Chem. Centralbl. 1872, S. 709; Tagebl. d. 45. Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte Leipzig 1872, S. 114.

24) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **2**, 217, 1880; Proc. Amer. Acad. A. Sc. [2] **8**, 109, 1881.

25) M. Sprenger, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 418, 1880.

26) W. Gibbs, Sill. Amer. Journ. Sc. [3] **14**, 61, 1877; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1384, 1877; Amer. Chem. Journ. **1**, 1, 217, 1879; **2**, 217, 281, 1880; **3**, 317, 402, 1881; **4**, 377, 1883; **5**, 361, 391, 1883; **7**, 209, 313, 392, 1886; **8**, 289, 1886; **17**, 73, 167, 176, 1895; Proc. Amer. Acad. A. Sc. **15**, 1, 1879; **16**, 109, 127, 1881; **17**, 62, 1882; **18**, 232, 1883; **21**, 50, 1886; **22**, 251, 1894; G. A. Barbieri, Atti. R. Acc. Linc. [5] **22** I, 781, 1913; **23** I, 805, 1914.

27) D. Klein, Compt. rend. **91**, 474, 1880; Bull. soc. chim. [2] **33**, 466, 1880.

28) F. Mauro, Bull. soc. chim. [2] **33**, 564, 1880.

29) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 217, 1909.

30) F. Parmentier, Compt. rend. **94**, 213, 1882; Thèse de Paris 1882; vgl. auch Compt. rend. **92**, 1234, 1881.

31) W. Knop, Chem. Centralbl. N. F. **2**, 691, 861, 1857; E. Richters, Dingl. polyt. Journ. **199**, 183, 1871; E. H. Jenkins, Journ. prakt. Chem. [2] **13**, 237, 1876; siehe auch R. W. Atkinson, Chem. News **35**, 127, 1877.

32) R. Finkener, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 1639, 1887.

33) J. Lefort, Compt. rend. **92**, 1461, 1881; Ann. chim. phys. [5] **25**, 200, 1882.
34) F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892.
35) M. Fremery, Dissert. Freiburg 1884; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 296, 1884; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **2**, 281, 1880; Proc. Amer. Acad. A. Sc. **16**, 127, 1881.
36) F. Kehrmann, Lieb. Ann. **245**, 45, 1888; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1811, 1887.
37) F. Kehrmann, Lieb. Ann. **245**, 45, 1888; F. Kehrmann u. E. Böhm, Z. anorg. Chem. **6**, 386, 1894; F. Kehrmann u. E. Rüttimann, Z. anorg. Chem. **22**, 285, 1900.
38) F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1805, 1811, 1887; Lieb. Ann. **245**, 45, 1888; Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892; **4**, 138, 1893; F. Kehrmann u. M. Freinkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 1966, 1892; F. Kehrmann u. E. Böhm, Z. anorg. Chem. **22**, 285, 1900.
39) F. Kehrmann u. E. Rüttimann, Z. anorg. Chem. **22**, 285, 1900.
40) F. Kehrmann u. M. Freinkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2326, 1891; **25**, 1966, 1892; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892.
41) F. Kehrmann u. E. Rüttimann, Z. anorg. Chem. **22**, 285, 1900.
42) F. Kehrmann u. M. Freinkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2326, 1891; **25**, 1966, 1892; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892.
43) M. Sprenger, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 418, 1880.
44) C. Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1505, 1531, 2600, 1890; **24**, 1173, 1891; **33**, 1611, 1900; **35**, 3242, 1902; **39**, 4301, 1906; Z. anorg. Chem. **2**, 314, 1892; **3**, 254, 1893; **4**, 275, 1893; **5**, 437, 1894; **6**, 11, 27, 273, 1894; **24**, 65, 1900; Ladenburgs Handwörterbuch d. Chem. **13**, 245, 1895.
45) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **7**, 118, 1906; **17**, 217, 1909; **26**, 22, 1912; Compt. rend. **147**, 973, 1908; **148**, 633, 1909; **156**, 71, 1913; Bull. soc. franç. min. **29**, 77, 1906; **30**, 292, 1907; **33**, 162, 1910; Bull. soc. chim. [4] **3**, 101, 1908; **5**, 217, 1909; **13**, 324, 1913; Z. anorg. Chem. **70**, 297, 1911.
46) A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 417, 1908.
47) A. Rosenheim u. F. Kohn, Z. anorg. Chem. **69**, 247, 1910; A. Rosenheim u. M. Weinheber, Z. anorg. Chem. **69**, 261, 1910; A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **70**, 73, 1911; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **70**, 418, 1911; Z. Elektroch. **17**, 694, 1911; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **75**, 141, 1912; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 239, 1912; A. Rosenheim u. J. Felix, Z. anorg. Chem. **79**, 292, 1913; A. Rosenheim u. R. Bilecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 539, 1913; A. Rosenheim, W. Weinberg u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **84**, 217, 1913; A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 224, 1914; A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 75, 1915; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **93**, 273, 1915; A. Rosenheim, M. Pieck u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **96**, 136, 1916; A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **98**, 223, 1916; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **100**, 304, 1917; **101**, 216, 235, 1917.
48) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **92**, 376, 1915; **97**, 161, 1916; **105**, 26, 1919.
49) A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 76, 1915; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **93**, 288, 1915.
50) F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2326, 1891; **25**, 1966, 1892; Z. anorg. Chem. **1**, 43, 1892; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 256, 1917.
51) W. Prandtl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2125, 1907; Z. anorg. Chem. **93**, 52, 1915.
52) A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **100**, 325, 1917.
53) G. Fownes, „Manual of elementary chemistry". London 1868, S. 509.
54) A. Wurtz, Dict. d. Chimie. Paris 1876, Bd. II, 1, S. 446.
55) C. Friedheim u. C. Castendyck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1611, 1900; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 264, 1909; Compt. rend. **148**, 633, 1909.
56) A. Michaelis in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie 1881, Bd. II, 2, 1153; W. u. D. Asch, Die Silicate, Berlin 1911, S. 78ff.
57) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **3**, 402, 1882; **5**, 391, 1883; Proc. Amer. Acad. A. Sc. **17**, 62, 1882; **18**, 232, 1883; R. Biedermann in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie **7**, 359, 1889; C. W. Blomstrand, Z. anorg. Chem. **1**, 14, 1892; F. Krafft,

Lehrbuch d. Chem. 1909, S. 435; A. Michaelis in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie 1881, Bd. II, 2, S. 1132; A. Geuther, Lehrbuch der Chemie, Jena 1870, S. 621; J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. **33**, 278, 1903.

58) M. Fremery, Diss. Freiburg 1884; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 296, 1884; C. W. Blomstrand, Z. anorg. Chem. **1**, 10, 17, 1892.

59) M. Sprenger, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 418, 1880; J. Lefort, Compt. rend. **92**, 1461, 1881; Ann. chim. phys. [5] **25**, 200, 1882; C. W. Blomstrand, Z. anorg. Chem. **1**, 10, 1892; C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **2**, 314, 1892; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **4**, 138, 1893; Lieb. Ann. **245**, 45, 1888.

60) D. Klein, Bull. soc. chim. [2] **36**, 547, 1881; H. Copaux, Compt. rend. **148**, 633, 1909; Ann. chim. phys. [8] **17**, 258, 1909.

61) J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **100**, 325, 1917.

62) A. Miolati, Gazz. chim. ital. **33**, II, 335, 1903; Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 434, 1908.

63) A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 434, 1908; A. Werner, „Neuere Anschauungen usw." 1913, S. 142 u. ff.

64) C. W. Blomstrand, Z. anorg. Chem. **1**, 40, 1892.

65) A. Rosenheim u. O. Liebknecht, Lieb. Ann. **308**, 40, 1899.

66) A. Miolati, Z. phys. Chem. **70**, 331, 1909.

67) A. Rosenheim u. R. Häberle, Z. Elektrochem. **17**, 695, 1911.

68) A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **70**, 79, 1911.

69) A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **98**, 227, 1916.

70) Parmentier, Compt. rend. **92**, 1234, 1881; **94**, 213, 1882; W. Asch, Z. anorg. Chem. **28**, 286, 1901.

71) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 17, 1864.

72) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 477, 1910.

73) A. Barbieri, Rend. Acc. Linc. **23**, II, 351, 1914.

74) A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 149, 1916.

75) H. Copaux, Bull. soc. chim. [4] **13**, 820, 1913; vgl. auch H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 217, 1909; Compt. rend. **148**, 633, 1909; Z. anorg. Chem. **70**, 297, 1911; **74**, 351, 1912; Ann. chim. phys. [8] **26**, 22, 1912; Compt. rend. **156**, 71, 1913; Bull. soc. chim. [4] **13**, 324, 1913; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **69**, 247, 1910; **70**, 418, 1911; **75**, 141, 1912; **77**, 246, 1912; **79**, 292, 1913.

76) A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 226, 1914.

77) A. Rosenheim, M. Pieck, J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **96**, 139, 1916.

78) A. Werner, „Neuere Anschauungen usw.", 3. Auflage, S. 148.

79) Toggenburg, Dissert. Bern 1902; Gmelin-Kraut, Handbuch, 7. Auflage, Bd. III, 2, S. 209.

80) H. Jacoby, Diss. Bern 1900, S. 10—17; Gmelin-Kraut, Handbuch, 7. Auflage, Bd. III, 2, S. 208.

81) Friedheim u. Hendersson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3243, 1902.

82) Gmelin-Kraut, Handbuch, 7. Auflage, Bd. III, 2, S. 179, 191.

83) A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **98**, 230, 1916.

84) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 48, 1864; Oeuv. compl. Bd. II, S. 140; H. Copaux, Bull. soc. chim. [4] **3**, 101, 1908; Kehrmann, Z. anorg. Chem. **39**, 103, 1904; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 243, 1917.

85) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 217, 1909; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 239, 1912; **101**, 235, 1917.

86) A. Werner, „Neuere Anschauungen usw.", 3. Auflage, S. 146.

87) S. H. C. Briggs, Journ. chem. soc. **93**, 1564, 1908; **99**, 1019, 1911.

88) A. Rosenheim u. A. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 427, 1903; A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 421, 1908.

89) A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **70**, 80, 1911.

90) A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 78, 1915.

91) F. Kehrmann u. M. Freinkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2333, 1891; F. Kehrmann u. C. Böhm, Z. anorg. Chem. **6**, 386, 1894.

92) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **3**, 405, 1882; O. Pufahl, Diss. Berlin 1888, S. 47; Friedheim, Meschoirer u. Mach, Z. anorg. Chem. **2**, 314, 1892; **6**, 27, 1894.

93) J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **100**, 349, 1917.

94) A Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 82, 1915.
95) A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 454, 1908.
96) A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 447, 1908; Z. phys. Chem. **70**, 330, 1910.
97) A. Rosenheim u. R. Bilecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 539, 1911.
98) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **105**, 26, 1919.
99) M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 16, 1896.
100) P. Groth, Chem. Kristallographie, Leipzig 1908, Bd. II, S. 599, 619, 744, 863.
101) F. E. Zenker, Journ. prakt. Chem. **58**, 257, 1853; Nutzinger, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm. **4**, 549, 1855; M. Seligsohn, Diss. Berlin 1856, S. 15ff.; Journ. prakt. Chem. **67**, 470, 1856; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **5**, 391, 1883; Proc. Amer. Acad. A. Sc. **18**, 232, 1883; C. Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1506, 1890; **24**, 1173, 1891; Z. anorg. Chem. **5**, 437, 1894; **6**, 273, 1894; A. Just, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3619, 1903.
102) D. Klein, Ann. chim. phys. [5] **28**, 392, 1883; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 252, 1909; **26**, 22, 1912; Z. Krist. **50**, 317, 1909; Z. anorg. Chem. **70**, 299, 1911; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **69**, 247, 1910; **70**, 418, 1911; **75**, 141, 1912; **89**, 237, 1914.
103) A. Rosenheim u. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 239, 1912; **101**, 235, 1917.
103a) P. Groth, Chem. Kristallographie Bd. I, S. 130.
104) F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **1**, 431, 1892; **4**, 138, 1893; **7**, 406, 1894; **22**, 290, 1900; O. Pufahl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 217, 1884; Diss. Leipzig 1888; Gmelin-Kraut, Handbuch Bd. III, 1, S. 776, 957, 1479; Bd. III, 2, S. 595, 605; A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 96, 1915; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 235, 1917; E. Brauer, Diss. Berlin 1918.
105) P. Groth, Chem. Kristallographie Bd. I, S. 132.
106) D. Klein, Bull. soc. chim. [2] **33**, 467, 1880; Bull. soc. franç. min. **5**, 260, 1882; vgl. auch J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [3] **69**, 79, 1863; Oeuvr. compl. Bd. II, S. 134; Ann. chim. phys. [4] **2**, 24, 38, 1864; Oeuvr. compl. Bd. II, S. 169, 181; D. Klein, Compt. rend. **95**, 781, 1882; Bull. soc. chim. [2] **39**, 10, 1883; Ann. chim. phys. [5] **28**, 376, 1883; C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **5**, 437, 1894; G. Wyrouboff, Bull. soc. franç. min. **19**, 219, 1896; H. Kauffmann, Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 211.
107) G. Wyrouboff, Bull. soc. franç. min. **28**, 239ff., 1907.
108) H. Copaux, Bull. soc. franç. min. **29**, 79, 1906; Ann. chim. phys. [8] **17**, 269, 1909; Compt. rend. **148**, 633, 1909; Z. Krist. **50**, 317, 1909; A. Rosenheim u. F. Kohn, Z. anorg. Chem. **69**, 247, 1910; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **70**, 418, 1911.
109) Über das Isomorphieproblem handelt erschöpfend C. Hlawatsch, Z. Krist. **51**, 417, 1913. Vgl. auch A. Arzruni in Graham-Ottos Lehrb. d. Chem. Braunschweig 1898, Bd. I, S. 3; G. Bruni, Feste Lösungen u. Isomorphismus, Leipzig 1908, S. 33.
110) H. Copaux, Compt. rend. **148**, 633, 1909.
111) A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 237, 1914.
112) D. Klein, Ann. chim. phys. [5] **28**, 392, 1883; H. Copaux, Z. anorg. Chem. **70**, 299, 1911.
113) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [3] **69**, 38, 1863; H. Copaux, Bull. soc. franç. min. **29**, 77, 1906.
114) M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 16, 1896.
115) H. Copaux, Bull. soc. chim. [4] **3**, 101, 1908; Bull. soc. franç. min. **19**, 77, 1906.
116) G. Wyrouboff, Bull. soc. chim. min. **19**, 219, 1896.
117) H. Copaux, Compt. rend. **148**, 633, 1909; **150**, 475, 1910; Bull. soc. franç. min. **33**, 162, 1910.
118) M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 30, 1896; C. Friedheim u. C. Castendyck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1624, 1900.
119) Siehe z. B. H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **7**, 127, 1906.
120) C. Scheibler, Journ. prakt. Chem. **83**, 302, 1861; D. Klein, Compt. rend. **91**, 1070, 1880; Bull. soc. chim. [2] **35**, 13, 1881; Ann. chim. phys. [5] **28**, 392, 1883; E. Drechsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1454, 1887.
121) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 15, 26, 1864; Oeuvr. compl. Bd. II, S. 161, 171; D. Klein, Compt. rend. **93**, 318, 1881; Ann. chim. phys. [5] **28**, 421, 1883; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 219, 1909.

121a) E. Rimbach u. R. Wintgen, Z. phys. Chem. **74**, 233, 1910.
122) W. A. Jacobs, Journ. of biol. Chem. **12**, 429, 1912.
123) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 15, 1864; Oeuvr. compl. II, S. 162; E. Drechsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1452, 1887; F. Parmentier, Compt. rend. **104**, 686, 1887; M. Sobolew, Prot. Kais. Mosk. Ges. f. Naturw. 1895, Nr. 46; Z. anorg. Chem. **12**, 16, 1896; W. Asch, Z. anorg. Chem. **28**, 303, 1901; A. Verda, Chem.-Ztg. **50**, 329, 1906; A. Rosenheim u. F. Kohn, Z. anorg. Chem. **69**, 247, 1910.
124) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 16, 1864; Oeuvr. compl. Bd. II, S. 162; E. Péchard, Ann. chim. phys. [6] **22**, 216, 1891; E. Drechsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1454, 1887.
125) E. Drechsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1454, 1887.
126) W. Asch, Z. anorg. Chem. **28**, 306, 1901.
127) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2688, 1901.
128) F. Parmentier, Compt. rend. **104**, 687, 1887.
129) A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 320, 1917.
130) M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 16, 1896; J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 16, 1864.
131) J. Sand u. F. Eisenlohr, Z. anorg. Chem. **52**, 68, 87, 1907; P. Düllberg, Z. phys. Chem. **45**, 129, 1903; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 152, 1916.
132) W. Meyerhoffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1804, 1897; C. Friedheim u. M. Mozkin, Z. anorg. Chem. **6**, 273, 1894.
133) A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 92, 94, 1915.
134) A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 249, 1917.
135) A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 87, 90, 1915.
136) P. Walden, Z. phys. Chem. **2**, 49, 1888.
137) C. Magnanini, Z. phys. Chem. **6**, 58, 1890; Gazz. chim. ital. **20**, 428, 1890; **21**, II, 134, 215, 1891; **22**, I, 54, 1892; Atti Accad. Lincei 1890, 260.
138) M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 16, 1896; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **11**, 225, 1896; **21**, 1, 1899; A. Rosenheim u. A. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 427, 1903; E. Rimbach u. C. Neizert, Z. anorg. Chem. **52**, 397, 1907; E. Rimbach u. R. Wintgen, Z. phys. Chem. **74**, 233, 1910; R. Wintgen, Z. anorg. Chem. **74**, 281, 1912; vgl. auch S. Arrhenius, Z. phys. Chem. **2**, 284, 1888; M. Le Blanc u. A. Noyes, Z. phys. Chem. **6**, 385, 1890; R. Hofmann, Z. phys. Chem. **45**, 584, 1903.
139) A. Rosenheim u. A. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 427, 1903.
140) M. Sobolew[138]); E. Rimbach u. C. Neizert[138]).
141) A. Rosenheim u. A. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 446, 1903; A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 422, 1908; A. Rosenheim u. R. Bilecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 548, 1913.
142) A. Miolati, Gazz. chim. ital. **33**, II, 335, 1903; Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 434, 1908.
143) A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 75, 1915; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 249, 1917.
144) S. P. L. Sörensen, Biochem. Ztschr. **7**, 45, 1907.
145) L. Michaelis, „Die Wasserstoffionenkonzentration", Berlin 1914.
146) A. Rosenheim u. E. Brauer, Z. anorg. Chem. **93**, 284, 1915; E. Brauer, Diss. Berlin 1918.
147) R. Abegg u. G. Bodländer, Z. anorg. Chem. **20**, 477, 485, 1899.
148) M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 32, 1896.
149) A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 266, 1917.
150) E. Brauer, Diss. Berlin 1918, S. 32.
151) Biot, Ann. chim. phys. [3] **11**, 82, 1844; **29**, 341, 430, 1850; **59**, 229, 1860.
152) Gernez, Compt. rend. **104**, 783, 1887; **106**, 1527, 1888; **108**, 942, 1889; **109**, 151, 769, 1889; **110**, 529, 1365, 1890; **112**, 226, 1360, 1891; P. Walden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2889, 1897; H. Hädrich, Z. phys. Chem. **12**, 476, 1893; A. Rosenheim u. H. Itzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 3424, 1899; **33**, 707, 1900; H. Itzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2391, 1901; H. Großmann u. H. Pötter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3874, 1905; Z. phys. Chem. **56**, 577 u. a. m., 1906. Siehe auch H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen", 2. Auflage, Braunschweig 1898, S. 216ff.

153) Siehe auch G. Henderson u. J. Barr, Journ. chem. soc. **69**, 1451, 1896; G. Henderson u. Orr, Journ. chem. soc. **75**, 542, 1899; G. Henderson u. Prentice, Journ. chem. soc. **83**, 259, 1903; Baudran, Ann. chim. phys. [7] **19**, 536, 1900.

154) E. Rimbach u. R. Wintgen, Z. phys. Chem. **74**, 246, 1910.

155) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **26**, 39, Anm. 1, 1912; Compt. rend. **156**, 1771, 1913; Bull. soc. chim. [4] **13**, 820, 1913.

156) H. Copaux, Bull. soc. chim. [4] **13**, 334, 1913; E. Péchard, Ann. chim. phys. [6] **22**, 198, 1891.

157) C. Scheibler, Journ. prakt. Chem. **83**, 310, 1861; F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1808, 1887; Z. anorg. Chem. **1**, 429, 1892; C. H. Brandhorst u. K. Kraut, Lieb. Ann. **249**, 378, 1888; C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **2**, 314, 1892; G. Wyrouboff, Bull. soc. franç. min. **19**, 219, 1896; W. Asch, Z. anorg. Chem. **28**, 293, 1901; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **7**, 121, 1906.

158) J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **3**, 30, 1864; Oeuvr. compl. Bd. II, S. 175; F. Hundeshagen, Z. analyt. Chem. **28**, 142, 152, 1880; F. Parmentier, Thèse de Paris 1882, S. 23; E. Péchard, Ann. chim. phys. [6] **22**, 187, 1891; G. Wyrouboff, Bull. soc. franç. min. **19**, 219, 1896; W. Asch, Z. anorg. Chem. **28**, 274, 1901; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 235, 1909; Compt. rend. **148**, 633, 1909; Ann. chim. phys. [8] **26**, 33, 1912.

159) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 217, 1909; A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 217, 1914; E. Brauer, Diss. Berlin 1918, S. 16.

160) D. Klein, Ann. chim. phys. [5] **28**, 380, 1883; F. Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 775, 1903.

161) M. Seligsohn, Journ. prakt. Chem. **67**, 470, 1856; Diss. Berlin 1856, S. 42; C. Scheibler, Chem. Centralbl. 1872, S. 709; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 801, 1872; Tgbl. d. 45. Vers. deutsch. Naturforscher u. Ärzte, Leipzig 1872, S. 114; H. Struve, Z. analyt. Chem. **12**, 164, 1873; R. Godefroy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1792, 1876; T. Graham u. R. Otto, Lehrbuch der Chemie Bd. II, 2, 1881, S. 1155; D. Klein, Compt. rend. **93**, 492, 1881; Ann. chim. phys. [5] **28**, 350, 1883; F. Parmentier, Compt. rend. **94**, 213, 1882; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **1**, 433, 1892; A. Stutzer, Z. analyt. Chem. **31**, 506, 1892; I. König u. A. Bömer, Z. analyt. Chem. **34**, 548, 1895; M. Sobolew. Z. anorg. Chem. **12**, 16, 1896; E. Schulze u. E. Winterstein, Z. physiol. Chem. **26**, 1, 1898; **34**, 128, 1901; G. Bertrand, Compt. rend. **128**, 742, 1899; Bull. soc. chim. [3] **21**, 434, 1899; E. Winterstein, Chem.-Ztg. **22**, 539, 1898; F. Seiler u. A. Verda, Chem.-Ztg. **27**, 1121, 1903; Zd. H. Skraup u. F. Heckel, Monatsh. Chem. **26**, 1343, 1351, 1905; M. Babber, Monatsh. Chem. **27**, 379, 1906; P. A. Levene u. W. A. Beatty, Z. physiol. Chem. **47**, 149, 1906; G. Bertrand u. M. Javillier, Bull. soc. chim. [4] **5**, 241, 1909; Bull. scienc. pharmac. **16**, 7, 1909; C. Cervello, Arch. exp. Path. Pharm. **61**, 434, 1909; B. Rawitz, Z. wiss. Mikrosk. **25**, 385, 1909; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 250, 1909; M. Javillier, Bull. scienc. pharmac. **17**, 315, 1910; **19**, 70, 1912; E. Wechsler, Z. physiol. Chem. **73**, 138, 1911; C. May, Journ. of Biol. Chem. **11**, 81, 1912; O. Folin u. B. Macallum, Journ. of Biol. Chem. **11**, 265, 1912; O. Folin u. W. Denis, Journ. of Biol. Chem. **12**, 239, 1912; E. Kafka, Z. analyt. Chem. **52**, 601, 1913; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **3**, 324, 1882; Proc. Amer. Acad. A. Sc. **17**, 62, 1881; H. Hermann, Z. analyt. Chem. **46**, 318, 1907,

162) H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **7**, 118, 1906.

163) H. Debray, Bull. soc. chim. [2] **5**, 404, 1863; J. Raulin, Compt. rend. **110**, 289, 1890; Z. analyt. Chem. **31**, 359, 1893; A. Schlicht, Chem.-Ztg. **30**, 1299, 1906; **32**, 1125, 1908; C. Meyer, Chem.-Ztg. **31**, 158, 1907; H. Hermann, Z. analyt. Chem. **46**, 318, 1907.

164) A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **96**, 144, 1916.

165) C. W. Blomstrand, Z. anorg. Chem. **1**, 10, 1892; A. Rosenheim u. O. Liebknecht, Lieb. Ann. **308**, 65, 1899; vgl. dieses Handbuch Bd. IV, 2, S. 515.

166) A. Rosenheim u. O. Liebknecht, Lieb. Ann. **308**, 61, 1899.

167) G. Butzbach, Diss. Bern 1905.

168) Dieses Handbuch Bd. IV, 2, S. 507.

169) P. Chrétien, Compt. rend. **123**, 178, 1896; Ann. chim. phys. [7] **15**, 358, 1898; C. W. Blomstrand, Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 305, 1889; A. Rosenheim u. O. Liebknecht, Lieb. Ann. **308**, 48, 1899.

170) A. Ditte, Compt. rend. **102**, 757, 1019, 1115, 1886; G. Butzbach, Diss. Bern 1905.

171) A. Berg, Compt. rend. **104**, 1515, 1887; **111**, 42, 1890; C. W. Blomstrand, Journ. prakt. Chem. [2] **40**, 328, 1889.

172) Dieses Handbuch Bd. IV, 2, S. 507; siehe dort die Literaturnachweise.

173) A. Miolati, Z. phys. Chem. **70**, 331, 1909; A. Rosenheim, Z. Elektrochem. **17**, 695, 1911.

174) R. Haeberle, Diss. Berlin 1911, S. 14.

175) A. Oppenheim, Journ. prakt. Chem. **71**, 273, 1857; A. Rosenheim u. G. Jander, Kolloidzeitschr. **22**, 42, 1918.

176) R. F. Weinland u. H. Prause, Z. anorg. Chem. **28**, 55, 1901.

177) A. Rosenheim u. M. Weinheber, Z. anorg. Chem. **69**, 262, 1911.

178) C. Jena, Diss. Gießen 1907; A. Prandtl, Habilitationsschr. München 1906.

179) C. Friedheim u. J. Mozkin, Z. anorg. Chem. **6**, 273, 1894.

180) Dieses Handbuch Bd. III, 3, S. 745, 750.

181) Gerland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 98, 1878.

182) E. Péchard, Compt. rend. **116**, 1441, 1893; Ann. chim. phys. [6] **30**, 395, 1893; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **7**, 176, 1894; **15**, 180, 1897; D. Asch, Diss. Berlin 1902.

183) V. Kohlschütter, Lieb. Ann. **311**, 1, 1900.

184) R. F. Weinland u. G. Bartlingck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1397, 1903.

185) E. Péchard, Compt. rend. **117**, 104, 1893; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **17**, 177, 1895; W. Prandtl, Z. anorg. Chem. **93**, 45, 1915; A. Rosenheim u. L. Krause, noch unveröffentlichte Versuche.

186) W. Prandtl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1315, 1905; Habilitationsschrift, München 1906; Z. anorg. Chem. **73**, 223, 1911; W. Prandtl u. F. Lustig, Z. anorg. Chem. **53**, 393, 1907; A. Rosenheim u. L. Krause, noch unveröffentlichte Versuche.

187) R. Sendtner, Lieb. Ann. **185**, 329, 1879; Boutzoureana, Ann. chim. phys. [6] **18**, 341, 1889.

188) R. F. Weinland u. F. Gaisser, Z. anorg. Chem. **108**, 231, 1919.

189) A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **4**, 354, 1893.

190) A. Miolati, Z. phys. Chem. **70**, 333, 1909.

191) E. Péchard, Compt. rend. **108**, 1052, 1889; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **4**, 362, 1893; **11**, 233, 1896; A. Rosenheim u. H. Itzig, Z. anorg. Chem. **21**, 15, 1899; A. Rosenheim u. A. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 436, 1903; H. Großmann u. H. Krämer, Z. anorg. Chem. **41**, 41, 1904.

192) Dufet, Z. Krist. **20**, 279, 1892; A. Sachs, Z. Krist. **34**, 162, 1901.

193) G. G. Henderson u. J. M. Barr, Journ. chem. soc. **69**, 141, 1896; A. Rosenheim u. H. Itzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 707, 1900; H. Itzig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1372, 1901; **35**, 690, 1902; A. Mazzuchelli, Atti Accad. Lincei [5] **19**, II, 439, 1910.

194) G. G. Henderson, Th. W. Orr, R. J. G. Whithead, Journ. chem. soc. **75**, 542, 1899; Proceed. chem. soc. **22**, 148, 1906.

195) R. F. Weinland u. K. Zimmermann, Z. anorg. Chem. **108**, 248, 1919.

196) R. F. Weinland u. F. Gaisser, Z. anorg. Chem. **108**, 231, 1919.

197) A. Rosenheim u. A. Bertheim, Z. anorg. Chem. **34**, 439, 1903.

198) A. Mazzuchelli, Atti Accad. Lincei [5] **16**, I, 963, 1907; A. Mazzuchelli u. G. Zangrilli, Gazz. chim. ital. **40**, II, 49, 1910.

199) Bailhache, Compt. rend. **135**, 862, 1902; A. Chilesotti, Z. Elektrochem. **12**, 164, 1906.

200) A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **4**, 352, 1893; **11**, 175, 225, 1896; R. Häberle, Diss. Berlin 1911.

201) A. Mazzuchelli u. G. Inghilleri, Atti Accad. Lincei [5] **17**, II, 30, 1908.

202) O. Olsson Collenberg, Z. anorg. Chem, **102**, 247, 1918.

203) C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **4**, 274, 1893; siehe dort die sehr umfangreiche ältere Literatur. C. Friedheim u. J. Meschoirer, Z. anorg. Chem. **6**, 33, 1894; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **7**, 406, 1894; M. G. Levi u. C. Spelta, Gazz. chim. **33**, I, 207, 1903; A. Miolati, Gazz. chim. **33**, II, 335, 1903; Journ. pr. Chem. [2] **77**, 417, 1908; A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **70**, 79, 1911;

A. Rosenheim, Z. Elektrochem. **17**, 694, 1911; A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 96, 1915; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, **101**, 247, 1917; F. Ephraim u. H. Herschfinkel, Z. anorg. Chem. **65**, 233, 237, 1909; A. Mazzuchelli u. G. Zangrilli, Gazz. chim. ital. **40**, II, 55, 1910; Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl. Bd. III, 1, S. 955ff.

204) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl. Bd. III, 2, S. 1119; V, 1, S. 160, 558; A. Arnfeld, Diss. Berlin 1898.

205) W. Gibbs, Proc. Amer. Acad. **17**, 75, 1882; A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 451, 1908.

206) F. Parmentier, Compt. rend. **94**, 214, 1882.

207) R. Finkener, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 638, 1878; C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **4**, 295, 1893; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **7**, 406, 1894; A. Arnfeld, Diss. Berlin 1898; Gmelin-Kraut-Friedheim Bd. III, 2, S. 1119; V, 1, S. 160, 558; A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 96, 1915; E. Brauer, Diss. Berlin 1918; F. Ephraim u. H. Herschfinkel, Z. anorg. Chem. **64**, 266, 1909; F. Ephraim u. M. Brandt, Z. anorg. Chem. **65**, 236, 1909.

208) F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **7**, 422, 1894; A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 101, 1915.

209) Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. III, 2, S. 961, 991, 1017; Bd. IV, 1. S. 159, 557; siehe dort die ältere Literatur. Ebenso bei C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **4**, 272, 1893; C. Friedheim u. J. Meschoirer; Z. anorg. Chem. **6**, 83, 1894; F. Ephraim u. M. Brand; Z. anorg. Chem. **65**, 233, 1910; A. Miolati, Journ. pr. Chem. [2] **77**, 424, 1908.

210) C. Scheibler, Tagebl. 45. Vers. deutscher Naturf. u. Ärzte, Leipzig 1892, S. 114; Chem. Centralbl. 1872, S. 709; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **5**, 801, 1872; W. Gibbs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1384, 1877; Sill. Amer. Journ. Sc. [3] **14**, 61, 1877; Amer. Chem. Journ. **1**, 1, 1879; **2**, 217, 1880; Proc. Amer. Acad. **16**, 109, 1881; Amer. Chem. Journ. **17**, 167, 1895; M. Sprenger, Journ. pr. Chem. [2] **22**, 418, 1880; E. Drechsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1452, 1887; C. H. Brandhorst u. K. Kraut, Lieb. Ann. **249**, 373, 1888; E. Péchard, Compt. rend. **109**, 301, 1889; **110**, 754, 1890; Ann. chim. phys. [6] **22**, 187, 1891; F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2326, 1891; Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892; E. Winterstein, Chem.-Ztg. **22**, 539, 1888; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **17**, 251, 1909; M. Sobolew, Z. anorg. Chem. **12**, 46, 1896; A. Miolati, Journ. pr. Chem. [2] **77**, 434, 1908; A. Rosenheim, Z. Elektrochem. **17**, 694, 1911; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 239, 1912; **101**, 254, 1917.

211) M. Sprenger, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 432, 1880; F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2326, 1891; **25**, 1966, 1892; Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892. Vgl. W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **2**, 217, 1880; Proc. Amer. Acad. **16**, 109, 1881; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 256, 1917; E. Brauer, Diss. Berlin 1918.

212) F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2335, 1891; **25**, 1969, 1892; Z. anorg. Chem. **1**, 437, 1892; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 258, 1917; E. Brauer, Diss. Berlin 1918.

213) E. Péchard, Compt. rend. **109**, 301, 1889; Ann. chim. phys. [6] **22**, 231, 1891; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **17**, 183, 1895; Groth, Chem. Kristallogr. 1906, Bd. I, S. 133.

214) F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1805, 1811, 1887; Lieb. Ann. **245**, 45, 1888; Z. anorg. Chem. **1**, 423, 1892; **3**, 76, 1893; **4**, 138, 1893; **6**, 386, 1894; **7**, 406, 1894; A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 418, 1908; vgl. auch J. Lefort, Compt. rend. **92**, 1461, 1881; Ann. chim. phys. [5] **25**, 200, 1882; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **2**, 281, 1880; **17**, 167, 1895; Proc. Amer. Acad. **16**, 127, 1881; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 261, 1917.

215) F. Kehrmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1806, 1810, 1887; Lieb. Ann. **245**, 43, 1888; Z. anorg. Chem. **4**, 138, 1893; **6**, 386, 1894; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 266, 1917.

216) E. Péchard, Compt. rend. **109**, 301, 1889; **110**, 754, 1890; Ann. chim. phys. [6] **22**, 248, 1891; Dufet, Bull. soc. franç. min. **13**, 202, 1890; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **1**, 438, 1892.

217) W. Gibbs, Proceed. Amer. Academ. **21**, 110, 1885.

218) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **7**, 214, 1885; Proc. Amer. Acad. **21**, 50, 1885; A. Ditte, Compt. rend. **102**, 757, 1019, 1105, 1886; C. Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1532, 2600, 1890; Z. anorg. Chem. **5**, 449, 1894; A. Rosenheim u. M. Pieck Z. anorg. Chem. **98**, 225, 1916.

219) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **5**, 395, 1883; A. Rogers, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 298, 1903; Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chem. Bd. III, 2, S. 187, 205, 1095ff. Siehe dort die sehr umfangreiche Literatur, die nur aus Dissertationen der Universität Bern (Friedheim) entnommen ist. A. Werner, „Neuere Anschauungen usw." III. Auflage.

220) A. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 298, 1903; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **5**, 398, 1883.

221) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **7**, 220, 1885.

222) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III, 1, S. 1130, 1162, 1185 (Dissertationen von Lienau, Berlin 1898, Blinkoff, Bern 1906).

223) M. Blondel, Compt. rend. **118**, 194, 1894.

224) W. Gibbs, Proc. Amer. Acad. **18**, 235, 1883; **21**, 87, 1885; Amer. Chem. Journ. **7**, 321, 1886; N. Parravano u. C. Marrini, Atti Accad. Lincei [5] **15**, II, 203, 305, 1906; A. Rosenheim u. W. Weinberg; Z. anorg. Chem. 84, 217, 1913; J. Müller, Z. anorg. Chem. **96**, 58, 1916.

225) O. Pufahl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 217, 1884; Diss. Berlin 1888; C. Friedheim, Z. anorg. Chem. **2**, 323, 1892; siehe dort die umfangreiche ältere Literatur, ebenso Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III, 2, S. 600; C. Friedheim u. J. Meschoirer, Z. anorg. Chem. **6**, 27, 1894; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **7**, 411, 1894; A. Miolati, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 417, 1918; F. Ephraim u. H. Herschfinkel, Z. anorg. Chem. **65**, 233, 1909; A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **70**, 79, 1911; Z. Elektrochem. **17**, 694, 1911; A. Rosenheim u. A. Traube, Z. anorg. Chem. **91**, 96, 1915.

226) R. F. Weinland u. K. Sommer, Z. anorg. Chem. **15**, 42, 1897.

227) A. Miolati, Journ. pr. Chem. [2] **77**, 431, 1908; A. Rosenheim u. R. Bilecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 539, 1913.

228) W. Gibbs, Proc. Amer. Acad. **16**, 134, 1880; J. Lefort, Compt. rend. **92**, 1461, 1881; Ann. chim. phys. [5] **25**, 200, 1882; M. Fremery, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 296, 1884; F. Kehrmann, Lieb. Ann. **245**, 52, 1888; Z. anorg. Chem. **22**, 290, 1900; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **101**, 286, 1917.

229) Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 31, 42, 1831; Fernandez, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 1632, 1884; W. Gibbs, Amer. chem. Journ. **7**, 209, 1885; Proc. Amer. Acad. **21**, 50, 1886; Ditte, Compt. rend. **102**, 757, 1019, 1886; **104**, 1844, 1887; C. Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1530, 2600, 1890; Z. anorg. Chem. **2**, 319, 1892.

230) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **7**, 226, 1885; Rogers, J. Amer. Chem. soc. **25**, 306, 1903.

231) Werther, Lieb. Ann. **68**, 313, 1848; Puller, Z. analyt. Chem. **10**, 72, 1871; Lienau, Diss. Berlin 1898.

232) W. Meyerhoffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1804, 1897.

233) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **7**, 317, 1885; F. Ephraim u. H. Feidel, Z. anorg. Chem. **66**, 53, 1910; A. Rosenheim, W. Weinberg u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **84**, 221, 1913; E. Weidenbach, Diss. Berlin 1915.

234) W. Gibbs, Proc. Amer. Acad. **21**, 89, 105, 1885; Amer. Chem. Journ. **7**, 313, 392, 534, 1885; Hallopeau, Compt. rend. **12**, 1065, 1896.

234a) A. Ditte, Compt. rend. **102**, 1019, 1886; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **4**, 368, 1893; **11**, 225, 1896; **21**, 17, 1899.

235) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III, 2, S. 204, 1094. (Dissertationen von C. Kerkhoven, Bern 1902 und F. Schott, Bern 1904.)

236) Jacquelain, Ann. chim. phys. [3] **8**, 317, 1843.

237) F. Parmentier, Compt. rend. **92**, 1234, 1881; **94**, 213, 1882; **104**, 686, 1887; E. Péchard, Compt. rend. **117**, 788, 1895; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **17**, 176, 1895; W. Asch, Z. anorg. Chem. **28**, 274, 1901; H. Copaux, Ann. chim. phys. [8] **7**, 118, 1906; Bull. soc. franç. min. **29**, 80, 1906; **30**, 292, 1907; Z. anorg. Chem. **70**, 299, 1911; A. Rosenheim u. J. Pinsker, Z. anorg. Chem. **70**, 83, 1911; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 249, 1912; **101**, 238, 1917.

238) J. C. Marignac, Compt. rend. **55**, 888, 1862; **58**, 809, 1864; Ann. chim. pharm. **125**, 362, 1862; Ann. chim. phys. [3] **69**, 5, 1863; [4] **3**, 5, 1864; Lieb. Ann. **125**, 362, 1863; **132**, 25, 1864; Journ. pr. Chem. **94**, 356, 1863; Oeuvres compl. Bd. II, S. 70, 73, 153; G. Wyrouboff, Bull. soc. franç. min. **19**, 219, 1896; **28**, 201, 1905; **30**, 277, 1907; F. Kehrmann, Z. anorg. Chem. **39**, 98, 1904; H. Copaux, Bull. soc. chim. [4] **3**, 101, 1908; Bull. soc. franç. min. **33**, 162, 1910; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 242, 1912; **101**, 240, 1917; E. Brauer, Diss. Berlin 1918; Goddefroy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1363, 1876.

239) C. Friedheim u. C. Castendyck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1611, 1900; C. Friedheim u. W. H. Henderson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3242, 1902.

240) E. Péchard, Compt. rend. **117**, 788, 1893.

241) E. Friedländer, Diss. Berlin 1918, S. 18.

242) Lecarme, Bull. soc. chim. [2] **36**, 17, 1881.

243) Blondel, Bull. soc. chim. [3] **19**, 218, 1898.

244) Hallopeau, Bull. soc. chim. [3] **15**, 917, 1896.

245) A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 151, 1916.

246) H. Zocher, Diss. Berlin 1920; Z. anorg. Chem. **112**, 30, 1920.

247) G. A. Barbieri, Rend. Accad. Lincei [5] **23**, 805, 1914.

248) G. A. Barbieri, Rend. Accad. Lincei [5] **22**, 781, 1913.

249) Struve, Petersburg. Akadem. Ber. **12**, 142, 1854; Journ. pr. Chem. **61**, 449, 1854; E. Péchard, Compt. rend. **125**, 31, 1897; A. Rosenheim u. H. Itzig, Z. anorg. Chem. **16**, 81, 1898; C. Friedheim u. M. Samelson, Z. anorg. Chem. **24**, 65, 1900; C. Friedheim u. O. Allemann, Mitt. d. naturforsch. Ges. Bern 1894, S. 23.

250) A. Just, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3619, 1903.

251) W. Gibbs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1384, 1877; Amer. Journ. sci. (Sill) [3] **4**, 62, 1877; Proc. Amer. Acad. 1894, S. 255; Amer. Chem. Journ. **17**, 77, 1895; A. Rosenheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2400, 1891.

252) D. Klein, Compt. rend. **91**, 415, 474, 495, 1070, 1880; **93**, 318, 492, 1881; Bull. soc. chim. [2] **33**, 466, 1880; **34**, 23, 1880; **35**, 12, 1881; **36**, 17, 547, 1881; **37**, 202, 1882; Ann. chim. phys. [5] **28**, 350, 1883; E. Mauro, Bull. soc. chim. [2] **33**, 564, 1880; Jahresber. **33**, 351, 1880; Gazz. chim. it. **11**, 214, 1881; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 1379, 1881; H. Copaux, Compt. rend. **147**, 973, 1908; Ann. chim. phys. [8] **17**, 217, 1909; Bull. soc. chim. [4] **13**, 324, 1913; Z. anorg. Chem. **70**, 297, 1911; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **70**, 423, 1911; A. Rosenheim u. J. Jaenicke, Z. anorg. Chem. **77**, 239, 1912; **101**, 235, 1917; A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 224, 1914.

253) A. Struve, Journ. pr. Chem. **61**, 449, 1854; Gentele, Journ. pr. Chem. **81**, 414, 1860; F. Parmentier, Compt. rend. **94**, 713, 1882; R. D. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 692, 1907; A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 224, 1914.

254) C. Friedheim u. F. Keller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4301, 1906.

255) G. A. Barbieri, Rend. Acc. Lincei [5] **23**, 338, 1914.

256) G. A. Barbieri, Rend. Acc. Lincei [5] **17**, 540, 1908; [5] **20**, 18, 1911; A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 236, 1914.

257) Laurent, Compt. rend. **31**, 392, 1850; A. Rosenheim u. H. Schwer, Z. anorg. Chem. **89**, 233, 1914.

258) A. Rogers u. C. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1475, 1904.

259) C. W. Balke u. C. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1229, 1903; L. C. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1846, 1908.

260) A. Rosenheim u. J. Felix, Z. anorg. Chem. **79**, 292, 1913; A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **96**, 141, 1916; W. Prandtl, Z. anorg. Chem. **79**, 100, 1912.

261) A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 157, 1916; W. Prandtl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 692, 1915; Z. anorg. Chem. **92**, 198, 1915.

262) H. Copaux, Z. anorg. Chem. **74**, 358, 1912.

263) Lotz, Lieb. Ann. **91**, 74, 1854; J. C. Marignac, Ann. chim. phys. [3] **69**, 61, 1863; E. Péchard, Ann. chim. phys. [6] **22**, 198, 1891; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **69**, 252, 1911; W. Ulrich, Diss. Berlin 1918, unveröffentlicht.

264) A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **96**, 166, 1916.

265) W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **5**, 374, 1883; A. Ditte, Compt. rend. **102**,

757, 1019, 1105, 1886; C. Friedheim u. M. Liebert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1173, 1891; C. Friedheim u. C. Castendyck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1611, 1900; W. Prandtl, Z. anorg. Chem. **79**, 97, 1912; Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III, 2, S. 192ff., 1092ff.

266) C. Rammelsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1**, 161, 1868; W. Gibbs, Amer. Chem. Journ. **5**, 361, 1886; A. Ditte, Compt. rend. **102**, 1019, 1886; A. Rosenheim, Lieb. Ann. **251**, 197, 1889; C. Friedheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1505, 1890; F. Rothenbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 3050, 1890; C. Friedheim u. E. Löwy, Z. anorg. Chem. **6**, 11, 1894; W. Prandtl, Z. anorg. Chem. **92**, 198, 1915; A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **98**, 223, 1916.

267) G. A. Barbieri, Rend. Accad. Lincei [5] **23**, II, 357, 1914.

268) A. Rosenheim u. M. Pieck, Z. anorg. Chem. **96**, 148, 1916.

Abgeschlossen im Februar 1920.

A. Rosenheim.

Nachtrag.

Zu **Wolfram**, S. 820.

Bleiwolframate. Normales Bleiwolframat $PbWO_4$ entspricht den Mineralien Stolzit (Scheelbleierz, Wolframbleierz) und Raspit (s. S. 717); aus Bleisalzlösungen und WO_4'' erhielt es Anthon[9]) als weißes, wenig lösliches Pulver, das nach dem Schmelzen kristallinisch erstarrt. Kristalle von $PbWO_4$ mit der Dichte 8,24 entstehen auch beim Schmelzen von $PbCl_2$ mit Na_2WO_4 (Manross[24])). Unter gewissen Bedingungen ist $PbWO_4$ zur quantitativen Bestimmung von WO_4'' geeignet (Smith und Bradbury[99])).

Bleiparawolframat $3PbO \cdot 7WO_3 \cdot 10H_2O$ erhielt Lotz[25]) aus Bleisalzlösung und Ammoniumparawolframat.

Sachregister.

1-Acido-2-Ammin-3-Aquo-Chromisalze 244.
1-Acido-3-Ammin-2-Aquo-Chromisalze 243.
1-Acido-4-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 238.
1-Acido-5-Ammin-Chromisalze 227.
2-Acido-2-Ammin-2-Aquo-Chromisalze 261.
2-Acido-3-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 259.
2-Acido-4-Ammin-Chromisalze 245.
3-Acido-2-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 266.
3-Acido-3-Ammin-Chromisalze 265.
4-Acido-2-Ammin-Chromiate 269.
Aeschynit 978.
Äthylamin-Chromisalze 232.
Äthylendiamin-Chromiate 274.
— -Chromisalze 214. 222. 241. 242. 249. 253. 254. 258. 263. 276. 285.
Alkalichromate, Doppelsalze 369.
— molybdate, Doppelsalze 610.
— wolframate, Doppelsalze 814.
Aluminiumchromate 387.
— molybdate 618.
— wolframate 820.
Ameisensäuremolybdate 1017.
Amidomolybdänsäure 649.
2-Ammin-4-Aquo-Chromisalze 224.
3-Ammin-3-Aquo-Chromisalze 224.
4-Ammin-2-Aquo-Chromisalze 221.
5-Ammin-1-Aquo-Chromisalze 219.
6-Ammin-Chromisalze 210.
Ammoniumbichromat 367.
— chromalaun 163.
— chromate 364.
— dekamolybdat 646.
— dimolybdat 608.
— hexamolybdat 645.
— metamolybdat 644.
— metawolframate 831.
— molybdate 607. 644.
— oktomolybdat 645.
— paramolybdat 608.
— parawolframate 812.
— perchromat, blaues 429.
— — rotes 427.
— permolybdate 662.
— peruranat 964.
— tetrachromat 369.
— trichromat 368.
— trimolybdat 610.
— uranate 961.
— — kolloides 976.
— wolframate 812. 831.
Aquosäure 984.
Ardennit 978.
Arnaudons Grün 175.
Arsensäureselenate 1013.
— stannate 1046.
— sulfate 1015.
— tellurate 1011.
Atomgewichte, Allgemeines 1.
Atomgewichte, Chrom 3.
— Molybdän 476.
— Uran 869.
— Wolfram 702.
Autunit 887. 952. 1032.

Bariumchromate 380.
— metamolybdat 648.
— metawolframat 833.
— molybdate 616. 648.
— permolybdat 663.
— peruranat 964.
— uranate 962.
— uranit 887. 952.
— wolframate 817. 833.
Berylliumchromat 374.
— metawolframat 832.
— molybdat 613.
— wolframate 816. 832.
Bichromatlösungen, Konstitution 306.
Bleichromate 388.
— metawolframat 834.
— molybdat 620.
— peruranat 964.
— wolframate 717. 834. 1064.
Bröggerit 885.
Bromochromate 412.
Bromopurpureochromisalze 233.
Bromoxymolybdate 561.

Cadmiumchromate 383.
— metawolframat 833.
— molybdate 617. 649.
Cäsium-Chromalaun 166.
— chromate 364.
— metamolybdat 644.
— molybdate 606. 644.
— permolybdate 662.

Calciumchromate 376.
— metamolybdat 647.
— metawolframat 832.
— molybdate 615. 647.
— peruranat 964.
— uranate 962.
— wolframate 816. 832.
Carmin, blauer 505.
Carnotit 886.
Ceri-Molybdänsäure 618.
Cermetawolframat 834.
Cerwolframate 820. 834.
Chalkolith 887. 951.
Chlorchromsäure 409.
Chlorochromate 409.
— purpureochromisalze 229.
— wolframite 765.
Chrom, Atomgewicht 3.
— Auflösung in Säuren 43. 54.
— Bestimmung 49.
— Darstellung 23.
— dreiwertiges 64.
— Eigenschaften 30.
— elektromotorisches Verhalten 34.
— fünfwertiges 287.
— Geschichte 21.
— kolloides 468.
— Literatur 438. 462.
— Nachweis 48.
— Passivität 34.
— Potential 39.
— pyrophorisches 34.
— schwammiges 34.
— sechswertiges 288.
— Stellung im System 46.
— Verbindungsformen 46.
— Verwendung 29.
— vierwertiges 286.
— Vorkommen 21.
— zweiwertiges 49.
Cr^{II}-Verbindungen 49.
Cr^{III}-Verbindungen 64.
Cr^{IV}-Verbindungen 286.
Cr^{V}-Verbindungen 287.
Cr^{VI}-Verbindungen 288.
— — Bildung 289.
— — Thermochemie 317.
Chromarsenide 436.
Chromate 328.
— Bildung 292.
— Eigenschaften 300.
Chromate, Literatur 451. 462.
— Reaktion mit H_2O_2 417.
— Technologie 293.
— Thermochemie 317.
— Verwendung 47. 300.
Chromationen, Oxydationspotential 289. 312.
— Oxydationsreaktionen 316.
— Reaktionen 312.
Chromatlösungen, Eigenschaften 301.
— Konstitution 306.
— Reaktionen 312.
Chromboride 430.
— carbide 431.
— dioxyd 397.
Chromeisenstein 22. 126.
— Verarbeitung 293.
Chromgelb 389.
Chromiacetate 176. 178.
— alaune 156.
— — wasserfreie 167.
Chromiammine 204.
— einkernige 208.
— Literatur 449. 462.
— vierkernige 285.
— zweikernige 275.
Chromiantimonat 176.
— arsenate 175.
— arsenit 175.
— azid 106.
— borate 204.
— bromid 102.
— carbonat 176.
— chlorat 130.
— chlorid 74.
— — Doppelsalze 100.
— — Hydrate 77.
— — Gleichgewichte 93.
— — Konstitution 87.
— — Umwandlungen 90.
Chromichloridnitrat 173.
Chromichromate 396.
— — kolloides 474.
— cyanid 106.
— cyanwasserstoffsäure 106.
— dithionat 170.
— fluorid 72.
— formiate 176.
— haloide, gemischte 105.
— hydroxyd 112.
Chromihydroxyd, kolloides 118. 469.
— hypophosphit 173.
— ion, Reaktionen 65.
— jodat 131.
— jodid 105.
— nitrat 171.
— oxalate 185.
— — blaue 189.
— — Komplexsalze 187.
— — rote 195.
— oxychloride 97.
— oxyd 119.
— perchlorat 130.
— phosphate 174.
— phosphit 174.
— pyrophosphorsäure 175.
— rhodanid 109.
— rhodanwasserstoffsäure 110.
— salze, heterogene Gleichgewichte 67.
— salzlösungen, Eigenschaften 69.
— — Umwandlungen 65.
— schwefelsäuren 151.
— selenalaune 171.
— selenid 130.
— selenit 171.
— silicate 203.
— silicofluorid 204.
— sulfid 128.
— sulfit 131.
Chromisulfate 132.
— basische 150.
— Doppelsalze 156. 167. 168.
— Gleichgewichte 148.
— Konstitution 146.
— saure 151.
— Umwandlungen 148.
Chromisulfathalogenide 168.
— — hydrate 133.
— — lösungen 137.
— — nitrat 173.
— — schwefelsäuren 153.
— — — kolloide 155. 474.
Chromit 22.
Chromitartrat 202.
Chromite 123.
Chromiverbindungen 64.
— Literatur 438. 462.
Chromkieselsäuregel 475.

Chromlaugen, Regenerierung 297.
— legierungen 436.
— mineralien 22.
— — Verarbeitung 23. 293.
— molybdate 621.
— nitrid 434.
Chromoacetat 63.
— bromid 60.
— carbonat 62.
— chlorid 56.
— -Chromioxyd 127.
— cyanid 60.
— fluorid 56.
— formiat 63.
— hydroxyd 60.
Chromo-Ion → Chromi-Ion 50.
— — Reaktionen 55.
— — Reduktionspotential 50.
Chromojodid 60.
— oxalat 63.
— oxyd 60.
— phosphat 62.
Chromorange 394.
Chromorhodanid 60.
— salze, Eigenschaften 55.
— — Reduktionsvermögen 50.
— selenid 61.
— sulfat 61.
— sulfid 61.
— tartrat 64.
— thiopyrophosphat 62.
— verbindungen 49.
— — Anwendung 55.
— — Bildung 52.
— — Literatur 438. 462.
Chromoxyd, braunes 397.
— phosphide 435.
Chromrot 394.
Chromsäure, Komplexverbindungen 414.
— Literatur 451. 462.
— Oxydationspotential 289. 312.
— Oxydationsreaktionen 316.
— Reaktionen 312.
— Salze 328.
— Substitutionsprodukte 402.
— anhydrid 320. 327.
Chromsäurearsenate 1038.
— ester 402.
— jodate 1009.
— lösungen 323.
— lösungen, Konstitution 306.
— phosphate 1032.
— titanate 1045.
Chromsilicide 433.
— tetroxyd 423.
— — -Ammoniak 423.
— trioxyd 320. 327.
— verbindungen, technische Verwertung 47.
— wolframate 820.
Chromylchlorid 404.
— cyanid 412.
— fluorid 403.
— subchlorid 409.
Cleveit 885.
Cuproscheelit 717. 814.
Cuprotungstit 717. 814.

Dekamolybdate 637.
Dimolybdäntrioxyd 521.
— trisulfid 521.
— pentasulfid 546.
— pentoxyd 545.
Dimolybdate 574. 1051.
Diol-2-Chromisalze 276.
Diwolframpentoxyd 769.
Dysanalyt 978.

Eisenchromate 399.
— molybdate 632.
— wolframate 823. 834.
Erythrochromisalze 281.

Ferberit 717.
Ferrometawolframat 834.
Fluorochromate 403.
Fluoroxymolybdate 551.
— permolybdate 664.
— perwolframate 841.
— wolframate 774.

Gelbbleierz 491. 620.
Goldchromate 374.
— molybdat 613.
Guignets Grün 118.

Harnstoff-Chromisalze 216.
Heteropolyaluminate 1048.
— antimonate 1039.
— antimonite 1039.
Heteropolyaquate 1050.
— arsenate 1033.
— arsenite 1039.
— borate 1047.
— cerate 1046.
— cerite 1050.
— chromite 1048.
— cuprate 1053.
— ferrite 1049.
— hypophosphate 1032.
— hypophosphite 1032.
— jodate 1008.
— kobaltate 1052.
— kobaltite 1049.
— manganite 1046. 1049. 1052.
— molybdänite 1019.
— molybdate 1017.
— nickelate 1053.
— nitrate 1040.
— perjodate 1007.
— permolybdate 1018.
— perwolframate 1019.
— phosphate 1020.
— phosphite 1032.
— platinate 1047.
— rhodite 1049.
Heteropolysäuren 977. 1005.
— Acidität 1002.
— Ätherverbindungen 997.
— Begriffsbestimmung 977.
— Bestandteile 977.
— Bildungsweise 981.
— chemisches Verhalten 1004.
— Eigenschaften 993.
— Einteilung 977.
— Geschichte 979.
— Gleichgewichte 998.
— Grenzreihen, gesättigte 983. 985.
— — ungesättigte 988.
— Isomerien 987.
— Isomorphien 993.
— Konstitution 981.
— Kristallographie 993.
— Leitvermögen 998.
— mehrkernige 990.
— Neutralisationskurve 1001.
— Nomenklatur 1007.
— optisches Verhalten 1003.
— osmotisches Verhalten 1002.

Heteropolysäuren, Verhalten in Lösung 996.
— Vorkommen 978.
— Wasserstoffionenkonzentration 1002.
— Zentralatome 984.
— Zusammensetzung? 981.
Heteropolyselenate 1012.
— selenite 1013.
— silicate 1040.
— stannate 1045.
— sulfate 1015.
— sulfite 1016.
— tellurate 1010.
— tellurite 1012.
— thorate 1046.
— titanate 1045.
— uranate 1019.
— vanadate 1039.
— vanadite 1039.
— wolframate 1019.
— wolframite 1019.
— zirkonate 1045.
Hexadekamolybdate 637.
Hexamolybdate 1051.
Hübnerit 717. 783. 822.
Hydraziniuм-Chromalaun 167.
Hydroxylaminuranat 962.
Hydroxylammonium-Chromalaun 167.

Ilsemannit 491.
Imidochromate 413.
— molybdate 650.
Indiumchromate 388.
— molybdat 619.
— wolframat 820.

Jodochromate 412.
— purpureochromisalze 234.
Jodsäurephosphate 1032.

Kaliumbichromat 353.
— chromalaun 157.
— chromate 341.
— dekamolybdat 643.
— metamolybdat 642.
— metawolframat 831.
— molybdate 601. 642.
— oktomolybdat 642.
— paramolybdat 603.
— parawolframat 810.
— perchromat, blaues 430.
Kaliumperchromat, rotes 426.
— permolybdate 660.
— peruranat 964.
— tetrachromat 360.
— trichromat 359.
— trimolybdat 604.
— uranate 961.
— wolframate 809. 831.
— wolframbronzen 837.
Kalkuranit 887. 952.
Kobaltchromate 400.
— metawolframat 834.
— molybdate 632.
— wolframate 824. 834.
Kolm 887.
Krokoit 22. 389.
Kupferchromate 370.
— metawolframat 832.
— molybdate 611.
— peruranat 964.
— uranit 887. 952. 1032.
— wolframate 814. 832.

Liebigit 885. 955.
Lithiumchromate 328.
— metamolybdat 638.
— metawolframat 829.
— molybdate 591. 638.
— peruranat 964.
— uranat 960.
— wolframate 800. 829.
— wolframbronzen 837.
Luteochromisalze 210.
— phosphormolybdate 1022.
— — wolframate 1028.

Magnesiumchromat 375.
— metawolframat 832.
— molybdate 613. 647.
— permolybdat 663.
— uranate 962.
— wolframate 816.
Manganchromate 398.
— molybdate 630.
— metawolframat 834.
— wolframate 822. 834.
Megabasit 717.
Melanochroit 22. 394.
Mercurichromate 385.
— wolframate 819.
Mercurochromate 384.
— metawolframat 833.
Mercuromolybdate 617.
— wolframate 819. 833.
Metamolybdate 635.
Metawolframate 792. 825. 1051.
Metawolframsäure 792. 827. 985. 1051.
Methylamin-Chromisalze 232.
Mineralindigo 505.
Molybdän, Atomgewicht 476.
— Bestimmung 506.
— chemisches Verhalten 501.
— Darstellung 494.
— dehnbares 498.
— dreiwertiges 514.
— elektromotorisches Verhalten 502.
— fünfwertiges 534.
— Geschichte 490.
— kolloides 687.
— Literatur 674.
— Nachweis 506.
— Passivität 502.
— physikalische Eigenschaften 498.
— pyrophorisches 504.
— schmiedbares 498.
— sechswertiges 548.
— Stellung im System 505.
— technische Verwendung 504.
— Verbindungsformen 505.
— vierwertiges 522.
— Vorkommen 490.
— zweiwertiges 507.
Mo^{II}-Verbindungen 507.
— — Konstitution 514.
Mo^{III}-Oxyd 521.
Mo^{III}-Rhodanide, komplexe 517.
Mo^{III}-Sulfid 521.
Mo^{III}-Verbindungen 522.
Mo^{IV}-Cyanide, komplexe 528.
Mo^{IV}-Verbindungen 522.
Mo^{V}-Chloride 536.
Mo^{V}-Cyanide 542.
Mo^{V}-Fluoride 535.
Mo^{V}-Formiate 547.
Mo^{V}-Hydroxyde 544.

Mo^{V}-Oxalate 547.
Mo^{V}-Oxybromide 540.
Mo^{V}-Oxychloride 538.
Mo^{V}-Oxyd 545.
Mo^{V}-Oxyrhodanide 543.
Mo^{V}-Sulfid 546.
Mo^{V}-Sulfat 547.
Mo^{VI}-Bromide 561.
Mo^{VI}-Chloride 556.
Mo^{VI}-Fluoride 549.
Mo^{VI}-Oxychloride 556.
Mo^{VI}-Sulfate 562.
Mo^{VI}-Verbindungen 548.
Molybdänblau 621. 696.
— — kolloides 696.
— bleispat 491. 620.
— boride 673.
— carbide 670.
— carbonyl 672.
— cyanide 528. 542.
— cyanwasserstoffsäure 532.
— dibromid 511.
— dichlorid 508.
— dijodid 512.
— dioxyd 525.
— disulfid 527.
— erze, Verarbeitung 491.
Molybdänglanz 490. 527.
Molybdänhexafluorid 549.
— hydroxychloride 558.
Molybdänit 490.
Molybdänlegierungen 674.
— metaphosphat 522.
— mineralien 490.
— molybdat 621. 696.
— molybdate, komplexe 629.
— nitride 668.
Molybdänocker 491.
Molybdänoxychloride 538. 556. 557.
— pentachlorid 536.
— pentahydroxyd 544.
— — kolloides 688.
— phosphate 522.
— phosphide 670.
— rhodanide 517. 543.
Molybdänsäure 566.
— kolloide 692.
— Substitutionsprodukte 649.
— alkylarsinate 1036.
— aluminate 1049.
Molybdänsäureamid 649.
— anhydrid 563.
— aquate 635. 1051.
— arsenate 1033.
— arsenite 1039.
— cerate 1046.
— cerite 1050.
— chromite 1049.
— cuprate 1053.
— ferrite 1049.
— hypophosphate 1032.
— hypophosphite 1033.
— jodate 1008.
— kobaltate 1053.
— kobaltite 1049.
— manganite 1046. 1049. 1053.
— nickelate 1053.
— perjodate 1007.
— phosphate 1020.
— phosphite 1033.
— platinate 1047.
— rhodite 1049.
— selenite 1013.
— silicate 1041.
— stannate 1045.
— sulfite 1016.
— tellurate 1010.
— thorate 1046.
— titanate 1045.
— vanadate 1039.
— -Vanadinsäureaquate 1052.
— -Vanadinsäurephosphate 1030.
— — silicate 1044.
— zirkonate 1045.
Molybdänselenid 656.
— silicide 672.
— tetrabromid 524.
— tetrachlorid 523.
— tetrafluorid 523.
— tetrahydroxyd 524.
— — kolloides 687.
— tetrajodid 524.
— tetrasulfid 665.
— tribromid 517.
— trichlorid 515.
— trifluorid 515.
— trihydroxyd 521.
— — kolloides 687.
— trioxyd 563.
— — kolloides 692.
— — dihydrat 566.
Molybdäntrioxydmonohydrat 572.
— trisulfid 651.
— — kolloides 700.
— verbindungen, Reindarstellung 493.
Molybdänylchlorid 538.
— hydroxyd 545.
Molybdate 574. 635.
— Katalyse 591.
— Thermochemie 591.
Molybdatlösungen 579.
— Elektrolyse 585.
— Reaktionen 583.
Morlands Salz 270.

Natriumbichromat 338.
— chromalaun 166.
— chromate 331.
— — basisches 341.
— dekamolybdat 641.
— dimolybdat 598.
— hexadekamolybdat 641.
— metamolybdat 638.
— metawolframat 829.
— molybdate 593. 638.
— oktomolybdat 639.
— paramolybdat 599.
— parawolframate 805.
— perchromat 426.
— permolybdat 660.
— peruranat 964.
— tetrachromat 340.
— trichromat 340.
— trimolybdat 600.
— uranate 961.
— wolframate 801. 829.
— wolframbronzen 837.
Nickelchromate 401.
— metawolframat 834.
— molybdate 633.
— peruranat 964.
— wolframate 824. 834.
Nitratopurpureochromisalze 236.

Oktomolybdate 636. 985. 1051.
Oxalato-Chromiate 187. 273.
Oxalsäuredimolybdänsäure 571.
— molybdänite 1019.
— molybdänsäurevanadate 1040.

Oxalsäuremolybdate 1017.
— permolybdate 1018.
— pertitanate 1045.
— perwolframate 1019.
— tellurate 1011.
— titanate 1045.
— vanadate 1040.
— wolframate 1019.
— wolframite 1019.
— zirkonate 1045.
Ozowolframoxalate 842.

Paramolybdate 577. 985. 1051.
Parawolframate 797. 985. 1051.
Paterait 491. 632.
Pechblende 884. 918.
— Verarbeitung 891.
Perchromate 415.
— Bildung 417.
— blaue 428.
— Geschichte 415.
— Konstitution 421.
— Literatur 451. 462.
— rote 425.
— Zerfall 418.
Perchromsäure 415. 427.
Permolybdänsäuren 659.
Permolybdate 656.
Persulfomolybdate 665.
Peruranate 963.
Perwolframate 840.
Perwolframsäure 840.
Phönicit 22.
Phönikochroit 394.
Phosphorsäurejodate 1010.
— selenate 1013.
— stannate 1046.
— sulfate 1015.
— tellurate 1011.
— titanate 1045.
— zirkonate 1045.
Platinmolybdate, komplexe 634.
— wolframate, komplexe 824.
Plessys Grün 175.
Polymignit 978.
Powellit 491. 615.
Propylamin-Chromisalze 233.
Propylendiamin-Chromisalze 216.
Purpureochromisalze 227.
Pyridin-Chromiate 272.
— Chromisalze 226. 244. 261. 262. 265. 266.
— perchromat 429.

Quecksilberchromate 384.
— molybdate 617.
— wolframate 819. 833.

Raspit 717. 1064.
Reineckes Salz 270.
Reinit 717. 823.
Rhodanato-Chromiate 269.
— purpureochromisalze 235.
Rhodochromisalze 277.
Rhodosochromisalze 283.
Roseochromisalze 219.
Rotbleierz 22. 389.
Rubidium-Chromalaun 166.
— chromate 361.
— metamolybdat 643.
— metawolframat 831.
— molybdate 605. 643.
— permolybdate 661.
— uranat 961.
— wolframate 812. 831.
Rutherfordin 885. 954.

Salpetersäuresulfate 1015.
— tellurate 1011.
Scheelbleierz 717. 1064.
Scheelit 717. 783. 816.
Schwefelharnstoff-Chromisalze 265.
Schwefelsäurearsenate 1038.
— jodate 1010.
— nitrate 1040.
— phosphate 1032.
— titanate 1045.
— zirkonate 1045.
Schwerstein 717.
Selensäurephosphate 1032.
Silberchromate 372.
— metawolframat 832.
— molybdate 612.
— uranat 962.
— wolframate 815. 832.
Stanni-Molybdänsäure 620.
Stolzit 717. 1064.
Strontiumchromate 380.
— metawolframat 833.
— molybdate 615. 648.
Strontiumuranate 962.
— wolframate 817. 833.
Sulfatmolybdate 562.
Sulfochromite 128.
— molybdänsäuresulfoarsenate 1035.
— molybdate 653.
— oxymolybdate 651.
— oxywolframate 838.
— wolframate 838.

Tellursäurearsenate 1038.
— jodate 1010.
— phosphate 1032.
Tetramolybdate 635. 985. 1051.
Thallium-Chromalaun 166.
— chromate 388.
— wolframate 820. 834.
Thallometawolframat 834.
— molybdate 619. 649.
Thorianit 885.
Thorium-Molybdänsäure 619.
— molybdat 619.
Thorogummit 887.
Torbernit 887. 952.
Trichromylchlorid 409.
Trimolybdate 579. 1051.
Trögerit 954.
Tungstein 717.

Überchromsäure 415. 427.
Uran, Atomgewicht 869.
— Bestimmung 890.
— chemischer Charakter 887.
— chemische Eigenschaften 897.
— Darstellung 894.
— dreiwertiges 901.
— elektromotorisches Verhalten 897.
— Geschichte 884.
— kolloides 974.
— Literatur 965.
— Nachweis 890.
— physikalische Eigenschaften 895.
— physiologische Wirkungen 893.
— pyrophores 895.
— sechswertiges 917. 920.
— technische Verwertung 893.

Uran, vierwertiges 902. 917.
— Vorkommen 884.
— zweiwertiges 900.
U^{II}-Verbindungen 900.
U^{III}-Verbindungen 901.
U^{IV}-Verbindungen 902. 917.
U^{VI}-Verbindungen 917. 920.
Uranate 960.
Uranborid 900.
— carbid 898.
— -Cerblau 908.
— difluorid 900.
— dioxyd 905.
— diselenid 909.
— disulfid 908.
— erze 884.
— hexafluorid 930.
Uraninit 884.
Uranlegierungen 900.
— mineralien 884.
— monophosphid 902.
— monosulfid 901.
Uranoantimonat 916.
— antimonid 909.
— arsenat 916.
— arsenid 909.
— bromid 904.
— -Ceroxyd 908.
— chlorid 903.
Uranocircit 887. 952. 1032.
Uranodithionat 913.
— fluorid 903.
— halogenide, komplexe 905.
— hydroxyde 907.
— — kolloide 974.
— jodid 905.
Uranoktoxyd 918.
Uranomolybdat 913.
— nitrat 914.
— nitrid 909.
— oxalate 916.
— oxalsäure 916.
— oxyd 905.
— oxyfluorid 903.
— oxysulfid 908.
Uranophan 887.
Uranophosphate 914.
— phosphid 909.
— selenat 913.
— selenid 909.
Uranospinit 887. 954.
Uranosulfate 910.
— sulfid 908.
Uranosulfit 910.
Uranothallit 885. 955.
Uranothorit 887.
Uranouranat 918.
— -Uranihydroxyd 919.
— -Uranioxyd 918.
— wolframat 914.
Uranpecherz 884. 918.
— Verarbeitung 891.
Uranpentachlorid 918.
— pentoxyd 918.
— peroxyd 963.
— — Komplexe 964.
Uranrot 938.
Uransäure 937.
— kolloide 975.
— arsenate 1038.
— phosphate 1032.
— selenite 1015.
— sulfite 1016.
Uransesquiselenid 901.
— sesquisulfid 901.
— sesquitellurid 901.
— silicid 899.
— sulfat, saures 902.
— tetrabromid 904.
— tetrachlorid 903.
— tetrafluorid 903.
— tetroxyd 963.
— tribromid 901.
— trichlorid 901.
— trioxyd 937.
— — kolloides 975.
Uranverbindungen, Gewinnung 891.
— technische Verwertung 893.
Uranylacetate 956.
— aminphosphate 975.
— arsenate 954.
— arsenit 953.
— borat 960.
— borowolframat 947.
— bromat 940.
— bromid 935.
— carbonate 954.
— chlorat 940.
— chlorid 933.
— chromate 946.
— cyanat 936.
— cyanid 935.
— dithionat 945.
— ferrocyanid 936.
— fluorid 932.
Uranylformiat 955.
— hydroxyd 937.
— hypophosphit 951.
— jodat 940.
— jodid 935.
— molybdate 946.
— nitrat 947.
— — komplexe 950.
— oxalate 958.
— perborat 960.
— perchlorat 940.
— phosphate 951.
— phosphit 951.
— rhodanid 936.
Uranylsalze 920.
— aliphatische komplexe 957.
— Eigenschaften 926.
— Elektrolyse 925.
— organische 955.
— Oxydationspotential 921.
— — bei Belichtung 921.
— Photolyse 923.
Uranylschwefligesäure 941.
— selenate 946.
— selenid 938.
— selenite 945.
— silicat 960.
— silicofluorid 960.
— sulfate 942.
— sulfid 938.
— sulfite 941.
— tartrate 959.
— thiosulfat 942.
— wolframate 947.

Vanadinsäureaquate 1052.
— arsenate 1037.
— jodate 1009.
— perjodate 1008.
— phosphate 1029.
— selenite 1013.
— stannate 1045.
— sulfate 1015.
— tellurite 1012.
Vauquelinit 22.
Voglit 885. 955.

Walpurgin 887. 954.
Wasserblei 490. 527.
Weinsäureborate 1048.
— molybdate 1018.
— permolybdate 1018.

Weinsäuretitanate 1045.
— wolframate 1019.
— zirkonate 1045.
Wismutchromate 395.
— molybdate 621.
— uranat 963.
Wöhlerit 978.
Wolfram, Atomgewicht 702.
— Bestimmung 752.
— chemisches Verhalten 742.
— Darstellung 719.
— dehnbares 724.
— dreiwertiges 754.
— elektromotorisches Verhalten 741.
— fünfwertiges 764.
— Geschichte 716.
— kolloides 861.
— Literatur 851.
— Nachweis 751.
— Passivität 741.
— physikalische Eigenschaften 731.
— Reinigung 723.
— sechswertiges 770.
— Schmelzen 723.
— schmiedbares 724.
— technische Verwertung 744.
— Verfestigung 727.
— vierwertiges 756.
— Vorkommen 716.
— zweiwertiges 752.
W^{II}-Verbindungen 752.
W^{III}-Verbindungen 754.
W^{IV}-Verbindungen 756.
W^{V}-Cyanide 767.
W^{V}-Oxyd 769.
W^{V}-Rhodanide 768.
W^{V}-Verbindungen 764.
W^{VI}-Chloride 776.
W^{VI}-Oxybromide 782.
W^{VI}-Oxychloride 779.
W^{VI}-Verbindungen 770.
Wolframarsenid 844.
— arsenidchlorid 844.
Wolframate 791. 800. 825.
— Lösungen 798.
Wolframate Thermochemie 800.
Wolframblau 821.
— kolloides 822. 866.
Wolframbleierz 717. 1064.
Wolframborid 850.
— borsäuren, isomere 987. 1048.
— bronzen 834.
— carbide 844.
— -Chromcarbid 849.
— cyanwasserstoffsäure 760. 767.
— dibromid 753.
— dichlorid 752.
— dijodid 754.
— dioxyd 762.
— diselenid 764.
— disulfid 763.
— draht 724.
— -Eisencarbid 849.
Wolframerze 717.
— Verarbeitung 718. 783.
Wolfram-Glühlampe 745.
Wolframhexabromid 782.
— hexachlorid 776.
— hexafluorid 772.
Wolframit 717. 783.
Wolframkieselsäuren, isomere 987. 1043.
Wolframlegierungen 850.
— mineralien 717. 783.
— nitride 842.
— oxyd, blaues 821. 866.
— — braunes 762.
— oxyfluoride 773.
— pentabromid 767.
— pentachlorid 764.
— pentarhodanid 768.
— phosphide 843.
Wolframsäure 783. 789. 827.
— Abscheidung aus den Mineralien 783.
— kolloide 790. 862.
— Reindarstellung 785.
— aluminate 1050.
— anhydrid 787.
— aquate 825. 1051.
— arsenate 1036.
— arsenite 1039.
Wolframsäureborate 1047.
— ferrite 1050.
— hypophosphite 1033.
— jodate 1009.
— manganite 1047. 1050.
— perjodate 1008.
— phosphate 1025.
— phosphite 1033.
— platinate 1047.
— silicate 1041.
— tellurate 1010.
— titanate 1045.
— vanadate 1040.
— -Vanadinsäureaquate 1052.
— -Vanadinsäurephosphate 1031.
— — silicate 1044.
— zirkonate 1045.
Wolframsilicide 849.
— tetrachlorid 757.
— tetrajodid 757.
— trioxyd 787.
— — Hydrate 789.
— — Thermochemie 800.
— triselenid 839.
— trisulfid 837.
— — kolloides 867.
Wolframverbindungen, Reindarstellung 785.
Wolframwolframat 821.
— kolloides 822. 866.
Wolframyldoppelchloride 765.
— oxalate 769.
Wolkonskoit 475.
Wulfenit 491. 620.

Xanthochromisalze 236.

Zeunerit 887. 954.
Zinkchromate 382.
— metamolybdat 649.
— metawolframat 833.
— molybdate 617. 649.
— wolframate 819. 833.
Zinnmolybdate 620.
— wolframate 820.
Zirkoniummolybdate 619.

Druck von August Pries in Leipzig.

— Nachweis 751.
— Passivität 741.
— physikalische Eigenschaften 731.
— Reinigung 723.
— sechswertiges 770.
— Schmelzen 723.
— schmiedbares 724.
— technische Verwertung 744.
— Verfestigung 727.
— vierwertiges 756.
— Vorkommen 716.
— zweiwertiges 752.
W^{II}-Verbindungen 752.
W^{III}-Verbindungen 754.
W^{IV}-Verbindungen 756.
W^{V}-Cyanide 767.
W^{V}-Oxyd 769.
W^{V}-Rhodanide 768.
W^{V}-Verbindungen 764.
W^{VI}-Chloride 776.
W^{VI}-Oxybromide 782.
W^{VI}-Oxychloride 779.
W^{VI}-Verbindungen 770.
Wolframarsenid 844.
— arsenidchlorid 844.
Wolframate 791. 800. 825.
— Lösungen 798.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

QD
151
H36
1905
Bd.4
Abt.1
T.2
c.1
PASC

Druck von August